

**Winkelaufgelöste XPS:
Optimierung der mathematischen Modellierung
und deren experimentelle Überprüfung**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt

**der Fakultät Maschinenwesen der Technischen
Universität Dresden**

von

Dipl.Ing. Magdalena Kozłowska

geboren am 12.11.1975 in Stargard Szczeciński (Polen)

Gutachter: Prof.Dr. K.Wetzig
Prof.Dr. W.Arabczyk
Prof.Dr. C.Vogt

Eingerichtet am: 15.11.2004

Tag der Verteidigung: 06.07.2005

I. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1. Einführung und Zielsetzung.....	4
2. Einführung in die Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS).....	7
2.1 Einführung in die Winkelaufgelöste–XPS (ARXPS).....	10
2.2 Informationsgehalt des ARXPS – Experiments und Beschränkungen bei der Tiefenanalyse.....	13
2.3 Experimentelle Bedingungen von ARXPS Untersuchungen.....	16
3. Quantitative XPS- und ARXPS-Modelluntersuchungen.....	17
3.1 Überblick der vorgeschlagenen Algorithmen in der Literatur.....	17
3.1.1 Algorithmen zur Beschreibung Substrat / Deckschicht Strukturen	17
3.1.2 Modelle zur Beschreibung Substrat /Mehrschicht Systeme.....	19
3.2 Programme zur Bestimmung des Probenaufbaus.....	21

II. PRAKTISCHER TEIL

II.a. Vorgeschlagene ARXPS-Modellrechnung und die Simulationen der idealen Struktur

4. Verbesserte Modellrechnung und ihre Parameter.....	24
4.1 Paynter-Programm.....	24
4.2 Verbessertes Modell zur Bestimmung der Struktur des Probenaufbaus aus ARXPS-Messungen.....	26
4.2.1 Modellannahme.....	26
4.2.2 Formel und Parameter.....	27
4.2.3 Lösung der Struktur.....	33
4.3 Schema der ARXPS-Modellierung.....	34
5. Der Einfluss verschiedener Parameter auf eine ideale Struktur.....	38
5.1 Die Modellierung des Probenaufbaus mit und ohne Peak-fitt-Prozeduren.....	38
5.2 Der Fehler wegen der Anwendung verschiedener Verbindungen in der Kontamination.....	42
5.3 Die Rauigkeit des Probenaufbaus.....	44
5.4 Der Einfluss der Ungenauigkeiten des Messwinkels.....	50

II.b. Untersuchungsergebnisse

6. Proben mit Al ₂ O ₃ Barriere.....	55
6.1 SYSTEME Al ₂ O ₃ / Al.....	56
6.1.1 Die ARXPS-Spektral-Information.....	56
6.1.2 ARXPS-Modellrechnung.....	61
6.1.2.1 Parameter.....	61
6.1.2.2 Modellierung mit und ohne Peakfit.....	63
6.1.2.3 Kontamination und Rauigkeit.....	65
6.1.2.4 Elastische Streuung.....	67
6.1.3 Vergleich mit anderen Methoden.....	67
6.1.3.1 Theoretische Hill-Gleichung.....	68
6.1.3.2 X-Ray Reflectometry (XRR).....	69
6.2 SYSTEME Co / Al ₂ O ₃ / Al.....	70
6.2.1 Die ARXPS-Spektral-Information und vorgeschlagene Probenaufbaue	
6.2.1.1 Systeme Co / Al ₂ O ₃ / 20 nm Al.....	71
6.2.1.2 Systeme Co / Al ₂ O ₃ / 1,8 nm Al / 10 nm Ta.....	80
6.2.2 ARXPS-Modellrechnung.....	82
6.2.2.1 Parameter.....	82
6.2.2.2 Modellierung mit und ohne Peakfit.....	84
6.2.2.3 Systeme Co / Al ₂ O ₃ / 20 nm Al.....	85
6.2.2.4 Systeme Co / Al ₂ O ₃ / 1,8 nm Al / Ta.....	92
6.2.3 Vergleich mit anderen Methoden.....	93
6.2.3.1 TEM, EELS; XRR für die Probe	
Co / -60 s der Oxidation / 20 nm Al.....	94
6.2.3.2 HRTEM, EDX; AFM für die Probe	
Co / -600 s der Oxidation / 1,8 nm Al / Ta.....	95
7. Fe-Einkristall.....	97
7.1 Experimentelle Bedingungen.....	97
7.2 ARXPS-Messungen und Quantifizierung der Ergebnisse.....	99
8. Diskussion und Schlussfolgerung.....	106
9. Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole.....	111
10. Literaturverzeichnis.....	115

Kapitel 1.

Einführung und Zielsetzung

Heutzutage legt die Entwicklung der neuen Technologie Nachdruck auf der Miniaturisierung und Herstellung der dünnen Schichten im Nanometer-Bereich [Qua_79, Har_81, Zha_82]. Deshalb strebt man nach der Charakterisierung der untersuchten Materialien (die meistens als Schichtstrukturen hergestellt werden), damit man den Aufbau der hergestellten Proben nachvollziehen kann. Als Aufbau versteht man dabei hier: Zusammensetzung der Probe (Art und Anzahl der Schichten), Dicke der Schichten und chemische Zusammensetzung (Verteilung der Elemente in den Schichten) der einzelnen Schichten. Zur Gewinnung der Struktur des Probenaufbaus werden verschiedene Methoden benutzt. Eine sind Sputter-Tiefenprofil-Messungen, bei der die Proben stufenweise abgetragen werden. Jedoch während der Zerstäubung der Probe geht die Information über chemische Zustände an der Oberfläche verloren, was die Untersuchungen von dünnen Bereichen der Proben unmöglich macht.

Die erhaltenen chemischen Informationen und der Probenaufbau sind sowohl in die tiefenliegenden Schichten (Gegrabenschichten) als auch in den Bezirken nahe der Oberfläche und an der Oberfläche besonders interessant. Deshalb sind die methodischen Untersuchungen von Bedeutung, mit der es möglich ist, die Entwicklung der Struktur der Proben ohne Schaden der Oberfläche zu erreichen.

Winkelaufgelöste Röntgenphotoemissionsspektroskopie (ARXPS) [Sie_1, Bri_3] ist eine von den Verfahren, die ohne Beschädigung der Schichtstruktur der untersuchten Materialien die Informationen über die dünnen Gebiete der Probe herauszubekommen ermöglicht.

Die Charakterisierung der Probe basiert auf der Analyse der austretenden Photoelektronen bei verschiedenen Austrittswinkeln, weil damit die effektive Informationstiefe der Schichten verändert wird, und deshalb kann der Photoelektronenstrom aus verschiedenen Tiefen betrachtet werden. Jedoch die effektive Tiefe der Photoelektronen ist auch beschränkt. Sie hängt von der mittleren freien Weglänge (λ) der Photoelektronen im bestimmten Material ab und beträgt in erster Näherung $\sim 3\lambda$. Deshalb wird bei ARXPS die förderliche Information aus dem Bereich bis ~ 10 nm erreicht.

Diese Methode wurde in Hinblick auf die Möglichkeit der Durchführung der zerstörungsfreien des Probenaufbaus (chemische Charakterisierung und Verteilung der Schichten in der Probe) als das Untersuchungsverfahren in der vorliegenden Arbeit

ausgewählt. Die experimentellen Anforderungen der Methode und ihre Beschränkungen wurden im Kapitel 2 dargestellt.

Aus dem ARXPS-Verfahren ist nur eine indirekte Information aus den Photoelektronensignalen zu erhalten. Deshalb braucht man ein Werkzeug, mit dem die untersuchten Proben mit Hilfe von mathematischen Modellen quantitativ beschrieben werden können. In der umfangreichen Literatur wurden die zahlreichen Algorithmen und Programme zur Bestimmung der Probenaufbaue vorgeschlagen (Kapitel 3). Jedoch keines der bekannten Programme (Modellrechnung) erfüllt folgende Forderungen:

- die Modellierung von Probenaufbaue, die aus mehreren Schichten und dem Substrat bestehen, für alle betrachtenden Winkel gleichzeitig, wobei die Lösung zwischen experimentellen und berechneten Daten durch Anwendung der mathematischen Methoden erhalten wird
- bequeme Implementierung der zusätzlichen Schichten und Elemente in der Modellrechnung,
- die Berücksichtigung der Ausgangsparameter nicht nur der Abklinglänge der Photoelektronen sondern auch der mittleren Atomvolumen der Matrix geeigneter Schichten.

Deshalb wurde zum Ziel dieser Doktorarbeit die Entwicklung eines Modells gesetzt, das sowohl die oben aufgezählten Kriterien erfüllt (Kapitel 4), als auch eine erweiterbare Möglichkeit der Quantifizierung der ARXPS-Intensitäten gibt bei entsprechenden Rand- und Grenzbedingungen von dünnen Barriere-, Oxid- und Segregationsschichtsystemen.

Kapitel 5 ist ein Überblick der Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Ergebnisse der Quantifizierung. Zu diesem Zweck wurde eine theoretische Struktur simuliert, deren Verhalten (gewonnene Schichtdicken, Bedeckungsgrad der Oberfläche mit der Kontamination, chemische Zusammensetzung der Schichten) untersucht wurde hinsichtlich:

- der Ungenauigkeiten des Messwinkels, der sich aus der Genauigkeit des Geräts bei der Änderung des Messwinkels ergibt
- der verschiedenen Dicken von Rauigkeiten an der Probeoberfläche
- der Art der Kontamination an der Oberfläche, die aus der *ex situ* Präparation resultiert
- des Einflusses der „Qualität“ der betrachteten Information während der Quantifizierung (Peak-Fit Prozeduren).

Zur Demonstration der Möglichkeiten der Modellrechnung wurden zwei Systeme untersucht. Das erste Schichtsystem enthält eine dünne Aluminiumoxid-Barriere, in der die Oxidschicht durch Plasma-Oxidation mit Electron Cyclotron Resonance bei

unterschiedlichen Zeiten der Oxidation hergestellt wurde [Wei_99, Roo_100, Gil_101] (Kapitel 6). Das zweite Beispiel betrifft die S/ Fe Struktur, die während der Wärmebehandlung durch Schwefel-Segregation an der Fe Einkristall-(100)-Oberfläche entstanden ist (Kapitel 7). Um die Ergebnisse der Modellierung zu verifizieren, wurden die ausgewählten vorliegenden Strukturen mit anderen Methoden (z.B.: TEM, EELS, XRR,) untersucht. Eine Beschreibung der Akronyme befindet sich im Kapitel 9.

Kapitel 2.

Einführung in die Röntgenphotoemissionsspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoemissionsspektroskopie ist durch die grundlegenden Arbeiten von Siegbahn [Sie_1] wie auch von anderen Autoren [Bri_3, Bar_76, Osw_78, Wat_77] eine von den bequemerer Verfahren der Untersuchungen von Elektronen aus den Rumpfniveaus als auch Valenzniveaus. Die Photoelektronspektroskopie basiert auf dem Photoelektrischen Effekt. Wenn hochenergetische Photonen in die Probe eindringen, dann werden aus dem bestrahlten Bereich Elektronen mit verschiedener Energie emittiert, deren Wert von verschiedenen vorkommenden elektronischen Prozessen abhängt. (Abb.2.1) [Hun_5, Hen_4]. Der Elementarprozess der Photoemission verläuft als Drei – Stufen-Prozess, d.h. als erster Schritt die Anregung der Photoelektronen (Abb.2.1.a,c), dessen Transport zur Oberfläche und schließlich der Austritt ins Vakuum. Im ersten Schritt neben die Anregung der Photoelektronen können auch die Auger- Prozesse auftreten (Abb.2.1.b), derer Anwesenheit sichtbar in der Photoelektronenspektrum ist.

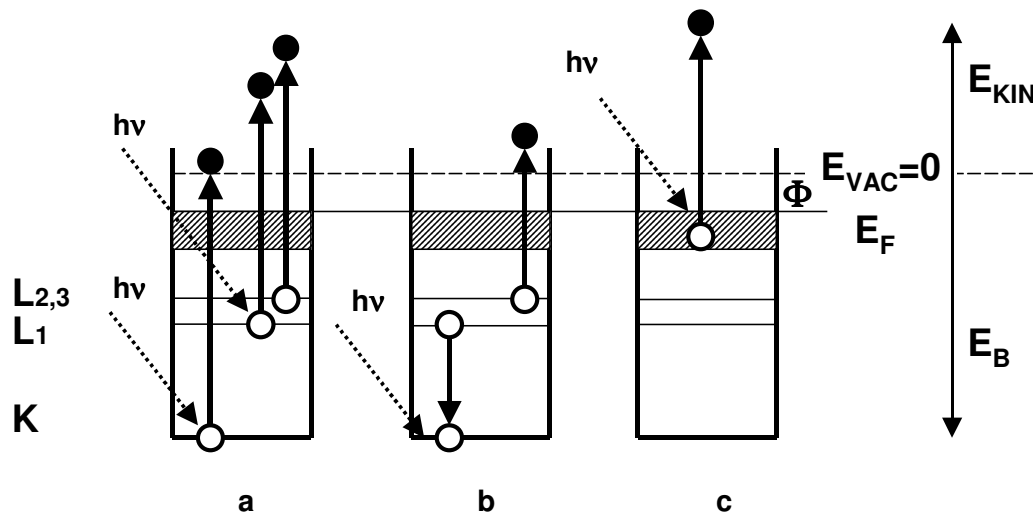


Abbildung 2.1

Elementarprozesse im Metall nach der Anregung mit hochenergetischen Photonen.

- a) Emission der Rumpfphotoelektronen
- b) Auger –Prozesse
- c) Emission der Valenzphotoelektronen

Die Rumpfelektronen werden durch energetische Photonen angeregt, die im Synchrotron oder mit Röntgenquellen ($\text{MgK}\alpha=1253,6 \text{ eV}$, $\text{AlK}\alpha=1486,6 \text{ eV}$) erzeugt werden. Die Photonen treten in Wechselwirkung mit Elektronen des bestrahlten Körpers,

und im Ergebnis werden Rumpfelektronen emittiert, deren kinetische Energie (E_{KIN}) mit der Gleichung (G2.1) beschrieben werden.

$$E_{KIN} = h\nu - E_{BIN} - \Phi \quad (G2.1)$$

Die einzelnen Symbole bezeichnen: h - Plancksches Wirkungsquantum, ν - Photonfrequenz, Φ - Austrittsarbeit der Probe. Die Bindungsenergie (sie hängt von der chemischen Umgebung des Atoms ab) des Orbitals, aus dem die Elektronen herausgehen, ist mit ihrer kinetische Energie durch die Gleichung (G2.1) verbunden, deren Werte in zahlreicher Literatur gegeben wurden [Mou_2, Bri_3, Sie_1, Hen_4]. Weil die Energie der Photoelektronen elementspezifisch ist, kann man eine Information über die chemische Zusammensetzung der Probe erhalten.

Die herausgehenden Photoelektronen werden auf dem Weg zur Oberfläche der Probe in exponentieller Weise geschwächt. In XPS –Spektren werden die Elektronen nachgewiesen, die elastische und unelastische Erscheinungen erfahren. Jedoch nur die Photoelektronen, die aus der Tiefe $\lambda_M \cos(\Theta)$ (Bezeichnung siehe bei der Gleichung G2.2) ohne Erfahrung der inelastischen Prozesse herausgehen, tragen ihren Anteil zum gemessenen XPS- Signal bei. Das Signal von inelastischen Elektronen wird als Untergrund abgezogen. Die Intensität des Signals (G2.2) [Bri_3] hängt von Faktoren ab, die man in drei Gruppen gemäß der Quelle, der Probe und der Messanlage einteilt [Ful_10].

$$I_A = \sigma_A(h\nu) D(E_{KIN}) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\Phi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} J_0(xy) \sec \delta T(xy) \phi E_{KIN} \times \int_{z=0}^{\infty} N_A(xyz) \exp\left[\frac{-z}{\lambda_M \cos \Theta}\right] dz dy dx d\phi d\gamma \quad (G2.2)$$

Beschreibung der Symbole in der Gleichung G2.2:

I_A Photoelektronenstrom von Element A

Die Probe:

A Element in Matrix **M**

E_{KIN} Kinetische Energie des Photoelektrons

$\sigma_A(h\nu)$ Wechselwirkungsquerschnitt für Photoionisation von einem atomaren Subniveau des Atoms **A** bei Photon mit der Energie $h\nu$ [Sco_11]

$L_A(\gamma)$ Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen relativ zu Röntgenquelle [Rei_12]

N_A Atomdichte für Element A

λ_M Mittlere freie Weglänge der Elektronen in Matrix M

$x, y, z, \gamma, \Theta, \delta, \phi$ Koordinaten bezeichnet in Abb. 2.2

Die Quelle:

$J_0(xy)$ einfallender Photonenfluss per die Einheitsfläche an der Stelle(xy) der Probe

Die Anlage

$D(E_{KIN})$ Übertragungsfunktion des Elektronendetektors

$T(xy\gamma E_{KIN}\phi)$ Transmissionsfunktion des Spektrometers

Θ Emissionswinkel der Photoelektronen zur Oberflächennormale

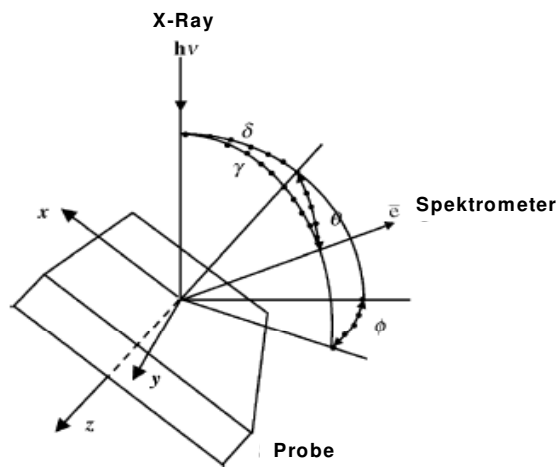


Abbildung 2.2

Geometrie des XPS- Experiments [Bri_3]

Wenn man annimmt, dass der emittierte Photoelektronenstrom aus der homogenen, richtungs- unabhängigen (isotropen), im Verhältnis zur unendlich dicken glatten Probe kommt, ist der Photonenfluss während der Analysis konstant und die Tiefe z (bei Integration) strebt nach Unendlichkeit, und die Gleichung (G2.2) wird reduziert zu:

$$I_A = \sigma_A(h\nu) D(E_{KIN}) L_A(\gamma) T(E_{KIN}) \times N_A \lambda_M \cos(\Theta) \quad (G2.3)$$

$$I_A = S_A N_A \quad (G2.4)$$

Im Ausdruck (G2.4) erscheint der neue Parameter S . Das ist der Empfindlichkeitsfaktor, der in seiner Formel die oben aufgezählten Faktoren betreffs der Apparatur, der Elemente und der Matrix enthält. Die Werte von Empfindlichkeitsfaktoren für Reinelemente wurden durch Wagner [Wag_6] bestimmt und spielen eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der Atomkonzentrationen (AC) (fraktionaler Inhalt des

Elementes im untersuchten Bereich). Die Quantifizierung mit Empfindlichkeitsfaktoren liegt im Bereich 10% des Fehlers [Wag_6,].

Die Quantifizierung des XPS- Signals gibt uns die Möglichkeit der Analyse einzelner Elemente mehrerer Komponentenproben. Wenn man die XPS- Intensitäten von Elementen betrachtet, strebt man u.a. nach der Information über die Atomkonzentrationen dieser Elemente in der Probe. Die Konzentrationsinformation kann man durch die Formeln (G2.5) erreichen, die die Atomkonzentration des einzelnen Elementes in der Probe mit i- Elementen beschreibt, wobei die Summe der Atomkonzentrationen gleich 100% sein soll (G2.6). Jedoch an dieser Stelle muss erwähnt werden, dass, um die richtige Berechnung der Atomkonzentrationen durchzuführen, bei der Quantifizierung die Korrekturen für λ und die Dichte (a^3) berücksichtigt werden (Kapitel4) müssen. Der Grund dafür ist eine Möglichkeit des Vergleichs der berechneten Atomkonzentrationen mit dem Standart aus dem Experiment [PHI_73].

$$AC_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_{i=A,B,\dots} \frac{I_i}{S_i}} \quad (G2.5)$$

$$\sum_{j=1}^n AC_j = 100\% \quad (G2.6)$$

2.1 Einführung in die Winkelaufgelöste –XPS (ARXPS)

Das chemische Tiefenprofil von Materialien im Oberflächenbereich ist sehr wichtig in verschiedenen Wissensgebieten (z.B.: Korrosion [Qua_79, Mcl_80], Mikroelektronik [Har_81], Segregation [Zha_82, Dan_83]), die mit der dünnen Schichten arbeiten. Die Information in der Nanometer-Skala kann auf zwei unterschiedliche Weisen erreicht werden, durch die destruktive Methode (z.B. Sputtering) und durch die zerstörungsfreien Verfahren, die besonders interessant sind.

Die XPS ist eine analytische Methode, deren Oberflächenempfindlichkeit im Bereich 0,2-2 nm liegt, und die Nachweisgrenze ungefähr 0,1 Atomprozent ist. Die beiden aufgezählten Eigenschaften dieses Verfahrens ermöglichen die Durchführung des Experimentes ohne Zerstörung der Probe. Das ist ein Vorteil, weil man Informationen über chemische Zustände an der Oberfläche erreichen kann, die während der Abtragung verloren werden .Deshalb ist die Zerstäubung kein gutes Verfahren zur Untersuchung der dünnen Schichten, aber geeignet für dicke Proben. Die Photoelektronspektroskopie ermöglicht jedoch die Untersuchung von Proben so, dass ein Experiment das Signal von

herausgehenden Photoelektronen bei einem Winkel liefert, und im Ergebnis erreicht man ein Konzentrationstiefenprofil aus kleinem Bereich. Mit der Annahme, dass die Verteilung der Elemente in der Probe lateral homogen ist, kann man die Information über das Konzentrationstiefenprofil aus den Messungen herausziehen, in denen Photoelektronen bei verschiedenen Austrittswinkeln zur Oberflächennormale detektiert werden. Diese Methode wird Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie genannt (ARXPS) [Fad_7, Iwa_8, Fad_9] und ist sehr populär wegen ihre zerstörungsfreien Eigenschaften. Sie kann nicht nur die Dicken der Schichten liefern (z.B.: wie bei Ellipsometrie [Bas_48]) sondern auch die chemische Information als die Atomkonzentrationen der Elemente.

Die Darstellung 2.3 zeigt die Grundlagen des ARXPS –Verfahrens für die Beispielstruktur an, die aus dem Substrat (Metall) und der dünnen Deckschicht (Metalloxyd) besteht. Die mit der Röntgenstrahlung bestrahlte Probe emittiert Elektronen, die unter verschiedenen Winkeln zur Oberflächennormale mit dem Analysator gemessen werden

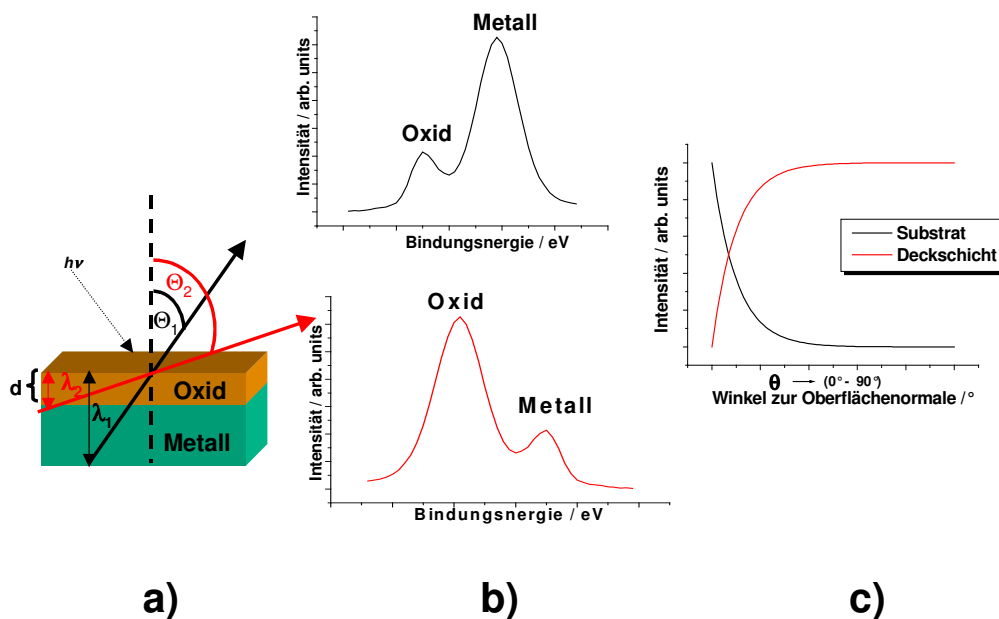


Abbildung 2.3

Grundlage von ARXPS.

a) Emission der Photoelektronen unter verschiedenen Winkeln zur Oberflächennormale

b) Gemessene Spektren bei zwei unterschiedlichen Winkeln

c) Intensitätsverteilung des ARXPS Signals

Die Photoelektronen- Intensität des gemessenen Spektrums für Winkel nahe der Normalen sieht anders als nahe der Oberfläche (streifender Winkel). Bei dem streifenden Winkel dominiert der Peak aus dem Metalloxyd (Fall mit roter Linie (Abb.2.3.b)), dagegen der Winkel fast senkrecht zur Oberfläche liefert die Information aus größer Tiefe, also das Signal von Metall dominiert (Spektrum mit schwarzer Linie (Abb.2.3.b)). Wobei die Informationstiefe proportional zur Projektion der Austrittstiefe zur Probennormale ist.

Die Information über die herausgehenden Photoelektronen kann auf zwei verschiedene Weisen erreicht werden. Die Abbildung 2.4 zeigt die grafische Darstellung der Kippung der Probe gegen den Analysator während des ARXPS –Experimentes. Die Intensitäten der gemessenen Elemente werden für die nacheinander eingestellten Winkel nachgewiesen. Die zweite Methode verringert die Zeit des Experiments, weil gleichzeitig die chemische Mitteilung für alle Winkel durch die Anwendung der 2-Dimensionalen (2-D) Detektoren (The_18) erreicht werden kann.

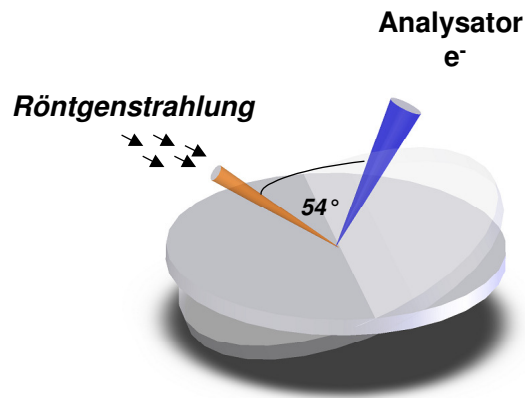


Abbildung 2.4

Kippung der Probe während des ARXPS- Experimentes.

Man hat den Satz Intensitäten aus dem ARXPS- Experiment, in dem die Probe unter unterschiedlichen Winkeln gemessen wurde, und die freien Weglängen der Elektronen in Substrat- und Schichtmaterial aufgrund der Literatur [Wag_27, Sea_28, Pow_29, Tan_30-34] bestimmt wurden. Weil die experimentellen Daten keine direkte quantitative Information bilden, ist eine Modellrechnung erforderlich, um die Dicke der Deckschicht und die chemischen Tiefenprofile herauszufinden. Mit der Annahme, dass die Oberfläche glatt in atomarer Skala ist, die Einzelschichten homogen sind, kann man mit der Quantifizierung beginnen. In der Literatur wurden einige Algorithmen und Methoden vorgeschlagen [Hil_13, Aar_14, Bus_15, Cum_16, Opi_17], die die Betrachtung des einfachen Probenaufbaues (Abb.2.3.a) ermöglichen, was im Kapitel 3 vorgestellt wird.

2.2 Informationsgehalt des ARXPS – Experiments und Beschränkungen bei der Tiefenanalyse

Um ein Tiefenprofil der analysierten Probe zu finden, muss man die verschiedenen Faktoren erwägen, die die experimentellen Intensitäten beeinflussen,

sowie in welchen Grenzen des Experimentes die Struktur des Probenaufbaus reproduzierbar ist.

ARXPS ermöglicht die Untersuchung der Probe in kleinem Bereich von 0,5 bis ~10 nm, jedoch kann die Oberflächenempfindlichkeit durch die Erscheinungen als Streuung, Reflexion und Refraktion von Photoelektronen geändert werden.

Die effektive Tiefe (d), aus der die Photoelektronen detektiert werden, hängt vom Kosinus des Austrittswinkels und der mittleren freien Weglänge ab. Mit der Zunahme des Winkels (zur Oberflächennormale) vergrößert sich die effektive Tiefe, dessen Wert auch von der Abklinglänge abhängt (Abb.2.5). Die Tiefe, aus der die experimentellen Intensitäten kommen können, wird durch die Gleichung (G2.7) beschrieben, wobei zum Signal 95% der insgesamt emittierten Photoelektronen beitragen.

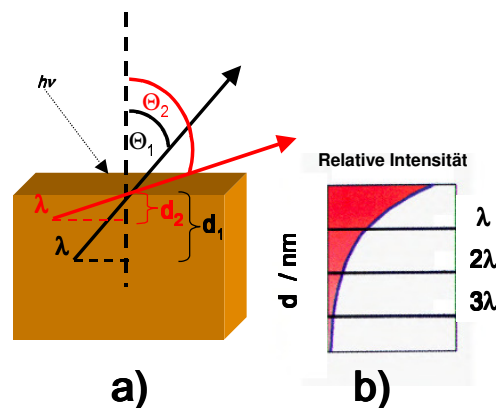


Abbildung 2.5

a) Die Abhängigkeit der effektiven Tiefe vom Austrittswinkel Θ der Photoelektronen in Abb.2.5.a

b) Intensität in Abhängigkeit vom zurückgelegte Weg

$$d = 3\lambda \cos \Theta \quad (\text{G2.7})$$

Die Mehrheit der Standard- Modelle [z.B.:Bri_2] nimmt an, dass die emittierten Elektronen aus der Probe zusätzliche elastische Prozesse zur Oberfläche gelangen und der zurückgelegte Weg wird durch die inelastische freie Weglänge (λ_{IMFP}) [Wag_27, Sea_28, Pow_29, Tan_30-34] charakterisiert, die für das untersuchte Material und die Elektronenenergie spezifisch ist. Die aufgenommene Intensität enthält jedoch auch Elektronen, die während des Transportes zur Oberfläche die elastischen Effekte erfahren [Bas_22, Bas_23, Bas_24], was berücksichtigt werden soll [Cum_21, Nef_26]. Um die elastische Streuung in Betracht zu ziehen, benutzt man anstatt λ_{IMFP} die Abklinglänge der Photoelektronen (λ) [Las_25] (siehe Kapitel 3), die zusätzlich von dem Austrittswinkel und der Emissionstiefe abhängt. Da die Probe bei den unterschiedlichen Winkeln untersucht wird, muss man einem solchen Bereich der experimentellen Winkel auswählen, indem der

Einfluss der elastischen Prozesse minimal ist. Das ist möglich dank mehrerer Arbeiten von Jablonski und Powell [Jab_35, Pow_36], wo festgestellt wurde, dass die Abklinglängen sich nicht bedeutend im Bereich $0^\circ < \Theta < 65^\circ$ des Winkels zur Oberflächennormale ändern. Dabei ist diese Bedingung gültig für die experimentelle Konfiguration (Abb.2.6), wo der Photoemissionswinkel (Θ) und der Einfallswinkel von Photonen (α) so geändert werden, dass der Winkel (Ψ) zwischen der Richtung der Röntgeneinstrahlung und der Photoelektronenmission konstant bleibt.

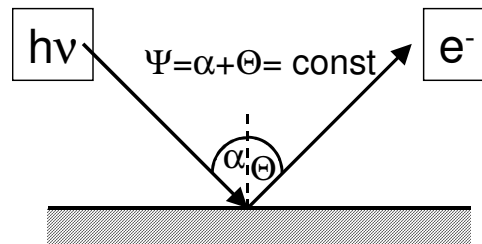


Abbildung 2.6

Die experimentelle Konfiguration von ARXPS.

Die Photoelektronen, die aus der Probe emittiert werden, können außer der Streuung an der Oberfläche eine Reflexion und eine Refraktion erfahren. Diese Erscheinungen haben einen Einfluss auf die Oberflächenempfindlichkeit (senken die Grenze der Nachweis) aber nur in manchen Bereichen des Austrittswinkels von Elektronen. Jedoch, wenn man ein Signal nimmt, das für die Winkel zur Oberfläche größer als $10\text{--}15^\circ$ gemessen wird, werden die Refraktion und die Reflexion unbedeutend [Fad_9].

Zu den Faktoren, verursacht durch die Wechselwirkung der Photoelektronen mit den Atomen der Probe, wird die Messgenauigkeit auch über die Rauigkeit der Oberfläche begrenzt. In der Literatur erwägt man den Einfluss der Oberflächenrauigkeiten auf XPS-Parameter [Wag_37, Fad_9, Bri_3], wobei die verschiedenen Topographien (mit sinusförmiger [Fad_38], rechteckiger [Pay_40], dreieckiger [Ebe_39] Gestalt in Betracht gezogen werden.

Die Anwesenheit der Rauigkeit an der Probe verursacht die qualitativen Änderungen der Intensität aus zwei Gründen. Als den ersten kann man die Unterschiede zwischen dem Austrittswinkeln aufzählen, d.h.: Wenn man den Photoelektronenemissionswinkel zur Oberfläche misst, verursacht die Rauigkeit, dass der Winkel lokal anders sein kann als im Fall der ebenen Oberfläche. Der zweite ist genannt als der ‚shadowing‘ Effekt [Fad_9] und beruht darauf, dass manche Bereiche der Oberfläche durch Emission der anliegenden Gebiete abgeschattet sind, wobei die Schattierung unbedeutend ist, wenn die Rauigkeit an der Oberfläche im Bereich der Abklinglänge von Photoelektronen liegt. Zusammengefasst: die Rauigkeit beeinflusst das

gemessene Signal der Photoelektronen, aber in welche Weise hängt vom konkreten Profil der Rauigkeit ab, wird. Betrachtet man quantitativ die ARXPS- Untersuchung, dann muss man genau wissen, welche Topographie die Oberfläche charakterisiert, weil man aus unterschiedlichen Rauigkeitseffekten unterschiedliche Einflüsse an der Oberflächen bekommt.

Der nächste entscheidende Faktor darüber, wie gut eine komplizierte Struktur aufgrund der ARXPS- Untersuchung beschreibbar ist und mit welcher Tiefenauflösung, ist die Genauigkeit des Experiments. Die natürlich ändert sich in Abhängigkeit von der untersuchten Proben.

Nach Cumpson [Cum_20] kann im Bereich der experimentellen Ungenauigkeiten von ARXPS der Probe im begrenzten Bereich der experimentellen Ungenauigkeiten reproduziert werden, wo der Bereich durch das Verhältnis des bekommenen Signals zum Rauschen bestimmt wird.

Die genaue Messung hängt von den experimentellen Parametern ab, d.h. die Zeit des Experimentes soll so lang sein, um das richtige Verhältnis Signals zum Rauschen zu bekommen. Die durch die Röntgenquelle bestrahlte Fläche soll immer größer sein als das analysierte Gebiet. Das Experiment mit der realistischen Genauigkeit ist erreichbar, wenn der Inhalt der nachgewiesenen Information in den einzelnen Intensitäten der untersuchten Proben minimal ist, d.h., die Intensität eines Elements soll eine Schicht des Probenaufbaus beschreiben. Im anderen Fall kann die Modellierung wegen des zu großen Rauschens keine Lösung gewährleisten.

Die zusätzliche Frage, die während der ARXPS- Analyse entsteht, ist: wie viele Winkel sollen erwägt werden, um die optimale Genauigkeit der Messungen zu erreichen. Die durchgeführten Berechnungen durch Cumpson [Cum_20] und Yih [Yih_126] zeigten, dass die Anzahl der Winkel im Experiment größer als 4-5 nicht die Genauigkeit der gemessenen Intensitäten verbessert. Deshalb sind fünf Winkel die ausreichende und gleichzeitig nötige Voraussetzung bei den ARXPS –Untersuchungen. Das nächste Kriterium betrifft den Freiheitsgrad pro Element in der Probe. Als Freiheitsgrad versteht man die Anzahl der veränderbaren Parameter pro Element: Konzentration des Elements in den Schichten des Probenaufbaus, Dicke der Schichten, Bedeckungsgrad, die die untersuchte Probe beschreiben. Die bestimmte Struktur kann man mit dem Modell beschreiben, in dem pro Element weniger als vier Freiheitsgrade sind. Jedoch ist das nur möglich wenn in dem gemessenen Signal (aus der Tiefe nicht größer als $3\lambda \cos \Theta$) ausreichend Informationsgehalt enthält ist, und die Informationsgehalt wird durch die Genauigkeit der Messung bestimmt. Der Zahl der Freiheitsgrade ist der Parameter davon hängt die Möglichkeit des Bekommens der Lösung der untersuchten Probe.

2.3 Experimentelle Bedingungen von ARXPS Untersuchungen

Die Untersuchungen der Proben mit den XPS- und ARXPS- Verfahren wurden mit dem Spektrometer vom Typ PHI 5600 CI (Physical Electronic) durchgeführt. Die Anlage ist eine wassergekühlten Doppelanodenröhren (Mg / Al) ausgerüstet. Die bei den Messungen benutzte Anregungsquelle der Photoelektronen war meistens die $MgK\alpha$ - Anode ,die eine Anregungsenergie von 1253,4 eV hat. Man benutzte auch die $AlK\alpha$ - Strahlung (1486,6 eV), mit der man Information aus größerer Tiefe bekommen kann. Die ausgelösten Photoelektronen wurden mit dem Hemisphärischen Analysator (CHA) unter einem Abnahmewinkel 45° zur Oberflächennormale gemessen. Der Durchmesser der Analyse betrug 2 mm (*Large Area Mode*). Es wurde ohne Eingansfokussierung gearbeitet, damit liegt der Akzeptanzwinkel der Analysator bei $\pm 2^\circ$ Grad. Bei den ARXPS – Messungen wurden die Proben unter 5 Winkeln zur Oberflächennormale untersucht, und der Winkel zwischen der Röntgenquelle und dem Analysator ist gleich 54° (so genannte *Magic angle*). Der Analysator arbeitet im FAT – Modus, d.h. mit konstanter Energieauflösung bei der Passenergie 29,35; 46,95 oder 58,70 eV in Abhängigkeit von der Messung (siehe Kapitel 6,7). Der Basisdruck der Messanlage bringt 1×10^{-7} Pa heraus.

Bei dem Sputterabtrag wurde ein Ar^+ Ionenstrahl verwendet mit einer Beschleunigungsspannung von 1,5 und 3,5 keV. Die Abtragung mit der Ionenquelle führt man unter dem Winkel 60° zur Oberflächennormale durch. Die analysierte Fläche der Probe ist $5 \times 5 \text{ mm}^2$, an der man gemäß der benutzten Spannungen die Ionenstromdichten $0,06 \mu\text{A/mm}^2$ und $0,13 \mu\text{A/mm}^2$ bekommt. Der Druck in der Hauptkammer während der Abtragung betrug 1×10^{-5} Pa.

Kapitel 3.

Quantitative XPS- und ARXPS-Modelluntersuchungen

3.1 *Überblick der vorgeschlagenen Algorithmen in der Literatur*

Basierend auf Gleichung G3.3, mit der man die XPS- und ARXPS-Daten quantifiziert, wurden viele Algorithmen vorgeschlagen [Pay_40, Hil_13, Aar_14, Cum_16, Bus_15, McC_41, Opi_17, Pra_42, Pay_47]. Die entwickelten Modelle betrachten verschiedene Strukturen. Beginnt man mit der einfachsten, die aus dem Substrat und der Deckschicht bestehen, dann endet man auf denen, die eine Mehrschichten-Struktur haben, die nicht dicker als ~10 nm ist.

3.1.1 *Algorithmen zur Beschreibung Substrat / Deckschicht Strukturen*

Die XPS-Daten können nur im Fall der einfachsten Strukturen (Deckschicht/ Substrat) quantifiziert werden, wo es in beiden Schichten das gleiche Element in verschiedenen chemischen Zuständen gibt. Weil die XPS-Experimente bei einem Winkel jeweils durchgeführt werden und die Berechnungen der Dicke der Deckschicht für die einfachen Systeme keine große Menge der Parameter verlangt, sind diese Algorithmen die bequeme Weise der Quantifizierung. In den Mehrschichten-Strukturen, in denen die Schichten eine verschiedene Zusammensetzung haben, steigt die Zahl der Parameter an, die in Betracht gezogen werden müssen. Damit man die detaillierte Information (Dicke der Schichten) von dem untersuchten Material bekommt, entsteht das Bedürfnis der Analyse der Probe bei verschiedenen Winkeln.

Zu diesem Zweck sind die traditionellen Algorithmen nicht ausreichend, und ein anderes quantitatives Modell zur Beschreibung der Daten aus dem Winkelaufgelösten XPS-Verfahren muss angewendet werden.

Ein Algorithmus, der sehr häufig zur Quantifizierung XPS-Daten benutzt wird, wurde durch Hill [Hil_13] entwickelt. Mit der Annahme, dass die Probe amorph ist, leitete er die Dicke der Deckschicht für die SiO₂ Schicht ab, die während der thermischen Oxidation von Si entstanden ist. Die Intensitäten für das Silizium, die aus dem Substrat bedeckten mit dem Oxid (I_s) und dem Oxid (I_d) stammen, kann man gemäß der Gleichung für Deckschicht (G3.1) und Substrat (G3.2) beschreiben.

$$I_d = S_d N_d \left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_d \sin \Theta}}\right) \quad (\text{G3.1})$$

$$I_s = S_s N_s (e^{\frac{-d}{\lambda_d \sin \Theta}}) \quad (\text{G3.2})$$

Weil die Intensitäten I_d und I_s die Peaks repräsentieren, deren energetische Lage sehr nah ist, sieht das Verhältnis I_d / I_s folgendermaßen aus:

$$\frac{I_d}{I_s} = K [e^{\frac{d}{\lambda_d \sin \Theta}} - 1] \quad (\text{G3.3})$$

K stellt den normalisierten Parameter dar, den man aus der Gleichung (G3.4a) berechnen oder experimentell aus den Standards bestimmen kann (G3.4b). Wegen der allgemein Erwägung des Si2p-Signals reduziert sich der Faktor K zum Verhältnis der Atomdichte des Elementes und der mittleren freien Weglänge der Elektronen in der Deckschicht zu der Atomdichte des Elements und der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Substrat (G3.4a).

$$K = \frac{N_d \lambda_d}{N_s \lambda_s} \quad (\text{G3.4a})$$

$$K = \frac{I_{d, \text{Standard}}}{I_{s, \text{Standard}}} \quad (\text{G3.4b})$$

Führt man die Transformation der Gleichung (G3.3) durch, bekommt man die gesuchte Dicke der Deckschicht.

Im Zusammenhang damit, dass in der Hill-Gleichung die starke Korrelation zwischen der Konstante K und der Dicke d (G3.3) auftritt, hat Aarnink [Aar_14] den anderen Algorithmus vorgeschlagen, in dem statt der relativen Verhältnis-Methode (bei jedem Winkel wird Verhältnis I_d zu I_s bestimmt) wie bei Hill die absolute Verhältnis-Methode benutzt wird (bei jedem Winkel wird Verhältnis: I_d immer zu I_s bei 90° bestimmt). Er nimmt das Verhältnis der Si2p-Intensitäten aus dem Substrat bei verschiedenen Austrittswinkeln der Photoelektronen zur Intensität senkrecht zur Oberfläche (G3.5), um die Dicke SiO_2 zu berechnen. Der Normalisationsparameter (G3.6) hängt von den experimentellen Bedingungen ab, und er kann direkt während des Experiments gemessen werden [Aar_14]. Diese Weise der Formulierung des Algorithmus ermöglicht die Berechnung der Dicke der SiO_2 -Schicht ohne Berücksichtigung der Konzentration des Elementes in der Verbindung (in diesem Fall die Konzentration Si in SiO_2), und die Abhängigkeit der Konstante G von der Dicke d wurde gelöscht. Dadurch kann die Dicke der Schicht genauer bestimmt werden, und bei der Analyse kann man die Probe

benutzen, deren Deckschicht mit unbekannter Konzentration der Elemente die Verbindung enthält.

$$\frac{I_s(\Theta)}{I_s(90^\circ)} = G(\Theta) e^{\left[\frac{d}{\lambda_d} \left(1 - \frac{1}{\sin \Theta} \right) \right]} \quad (\text{G3.5})$$

$$G(\Theta) = \frac{I_{s,Standard}(\Theta)}{I_{s,Standard}(90^\circ)} \quad (\text{G3.6})$$

Die oben aufgezählten Algorithmen sind relativ einfach zu lösen, allerdings für die Systeme Substrat/Deckschicht. In der Literatur kann man auch solche finden, deren Lösung man durch die Anwendung von numerischen Algorithmen finden kann.

3.1.2 Modelle zur Beschreibung Substrat /Mehrschicht Systeme

Die erste dieser Methoden ist bekannt als Laplace-Transformation [McC_41, Bas_45]. Die Intensitäten der Photoelektronen aus dem XPS- oder ARXPS-Experiment können als die Laplace-Transformation des Konzentrationstiefenprofils $c(z)$ der Probe dargestellt werden. Man nimmt an, dass:

$$p = \frac{1}{\sin \Theta} \quad z = \frac{d}{\lambda} \quad (\text{G3.7})$$

Man kann die normalisierte Intensität als die Laplace-Transformation darstellen und drückt sie durch die Gleichung G3.8-. G3.8a. aus:

$$\overline{I(p)} = \int_0^\infty \overline{c(z)} e^{-pz} dz \quad (\text{G3.8})$$

$$\overline{I(p)} = \mathcal{L}[\overline{c(z)}; p] \quad (\text{G3.8a})$$

Die Konzentration ist dann die inverse Transformation, die unser gesuchtes Tiefenprofil bestimmt.

$$\overline{c(z)} = \mathcal{L}^{-1}[\overline{I(p)}, z] \quad (\text{G3.8b})$$

Die Auswertung der Transformation kann mit Hilfe verschiedener Algorithmen durchgeführt werden und es lassen sich prinzipielle beliebige Verläufe annehmen. Im Fall der einfachen Struktur (Deckschicht/Substrat) ist jedoch eine einfache Approximation ausreichend, und man kann dazu die Heaviside-Funktion benutzen.

Nach der Annahme, dass:

$$\bar{I}_s = \frac{I_s}{I_{s,Standard}} = \sin(\Theta) \exp\left[-\frac{d}{\lambda_d \sin(\Theta)}\right] \quad (G3.9)$$

die Transformationsfunktion gleich $\exp(pz)/p$ ist, und in diesem Fall kann man die z-Werte durch die numerische Methoden (Minimalisierung und Regression) berechnen, wobei die Intensität für Si2p aus dem Substrat der Normalisationsparameter ist und die Normalisation verlangt absolute Intensitäts-Messungen.

Jedoch entsteht hier ein Problem, weil das rekonstruierte Konzentrationstiefenprofil des Probenaufbaus sehr empfindlich auf das experimentelle Verhältnis des Signals zum Rauschen reagiert, und es ist sehr einfach, die Probleme betreffs der Homogenität der Probe, die elastische Streuung usw. zu zeigen [Cum_20].

Die zweite populäre Methode zur Rekonstruktion des Konzentrationstiefenprofils aufgrund der ARXPS-Untersuchungen ist die Maximum-Entropie-Methode [Opi_17, Pra_42, Liv_44].

Der Schwerpunkt der ARXPS-Untersuchung ist die Rekonstruktion der Zusammensetzung (Konzentrationen der Elemente) betreffs des Tiefenprofils des Probenaufbaus aufgrund der experimentellen Daten, die meistens relativ viele Rauschen enthalten. Das Konzept der Methode beruht auf der Minimalization der künstlichen Korrelationen innerhalb der Probe (wegen der Rauschen), und die Rekonstruktion des Profils der Probe, die mit den Daten stimmen, aber die Minimum-Information wegen der Rauschen enthalten. Wenn man das Maximum der Entropie sucht, ist die Lösung mit dieser Methode dann erreicht, wenn die berechneten Daten mit den gemessenen innerhalb der Rauschen übereinstimmen.

Die Methode basiert auf der Entropie-Gleichung (G.3.10) [Sha_46], die eine Unordnung des Systems beschreibt

Das gesuchte Konzentrationsprofil kann durch die Suche der maximalen Entropie (G3.10) für alle möglichen Tiefenprofile $n_{j,i}$ des Probenaufbaus bestimmt werden.

$$S = \sum_j \sum_i n_{j,i} - m_{j,i} - n_{j,i} \log\left(\frac{n_{j,i}}{m_{j,i}}\right) \quad (G3.10)$$

Die Lösung findet man durch die Maximierung der Gleichung G3.10 mit der Bedingung (G3.11) gemäss Formel G3.12.

$$C = \sum_k \frac{(I_k^{calc} - I_k^{obs})^2}{\sigma_k^2} \leq N \quad (G3.11)$$

$$I_k^{calc}(\Theta) = k_j \sum_{i=0}^N n_{j,i} \left(\exp^{\frac{-d}{\lambda_j \cos \Theta}} \right)^i \quad (G3.11.a)$$

$$Q = \alpha S - C/2 \quad (G3.12)$$

$n_{j,i}$	Atomkonzentration des Elementes j in der i-ten Schicht
$m_{j,i}$	angenommene Atomkonzentration des Elementes j in der i-Schicht.
I_k^{calc}	berechnete Intensität bei der k-Messung
N	Anzahl der unabhängigen Beobachtungen in Daten
σ_k^2	Varianz der k-Messung
k_j	Konstante, die eine Element-Spezifisch-Größe enthält (z.B. Wechselwirkungsquerschnitt für Photoionisation)
d	Dicke der Schicht
α	Regularisationkonstante

Die Maximum-Entropie-Methode hat Vorteile gegenüber anderen Methoden, die sehr empfindlich auf die Rauschen sind. Andererseits gibt ein Problem, weil viele Rekonstruktionen können befriedigen bei einem Satz der Intensitäten aus der ARXPS-Messung sein und die zusätzliche Kriterien sind erforderlich, damit der Zahl der Lösungen begrenzen.

Mit oben aufgezählten Methoden ist es jedoch schwierig, die Lösung zu bekommen. Deshalb muss ein vereinfachter Algorithmus angewendet werden, mit dem man „direkt“ die berechneten und experimentellen Intensitäten vergleichen kann, und gleichzeitig Dicken und Konzentration der Elemente in der Probe berechnet.

3.2 Programme zur Bestimmung des Probenaufbaus

Die Messung der Probe unter unterschiedlichen Winkeln in einem ARXPS-Experiment gibt den Satz der Intensitäten, die in der Quantifizierung benutzt werden sollen, damit man die komplette, genaue und zuverlässige Information über das Tiefenprofil des Probenaufbaus bekommt. Die Durchführung der Quantifikation der

ARXPS-Daten verlangt die Berücksichtigung vieler Parameter, die mit Eigenschaften des untersuchten Materials und experimentellen Faktoren verbunden sind

Die Menge der Parameter, die in Betracht gezogen werden soll, bewirkt, dass die Gewinnung der quantitativen Information über das Tiefenprofil mit der Anwendung der Programme möglich ist, in der man viele Parameter gleichzeitig evaluieren kann. In der Literatur kann man einige Programme für die ARXPS-Modellierung finden. Als Beispiele dazu kann man aufzählen: das MuliQuant Programm von Mohai [MUL_49], ARCTic von Cumpson [ARC_50] und Paynter-Excel-Arbeitsblatt (siehe Kapitel 3.3.1) [Pay_40].

Cumpson benutzte für sein Programm als Basis Excel. Mit dem ARCTic-Programm kann man sowohl die Substrat/Deckschicht Proben analysieren als auch die, die mehrere Schichten enthalten. Die Lösung der einfachsten Struktur basiert auf der Hill-Formel, und zur Analyse werden folgende Parameter gebraucht:

- a) Intensität des Elementes, das es in beiden Schichten gibt
- b) Inelastische Freie Weglänge
- c) Zwei von den untersuchten Austrittswinkeln
- d) Dichte der Verbindungen in den Schichten (im Substrat) der Probe
- e) Atomkonzentration des Elementes in Verbindung mit der erwogenen Schichten

Zur der Analyse der komplizierten Strukturen werden verlangt:

- Intensität des Elementes bei der experimentellen Austrittswinkel
- Inelastische Freie Weglänge

Mit diesem Modell kann man die Analyse einfache Strukturen durchführen. Im Fall von Proben, die mehrere Schichten enthalten, ist die Durchführung der Modellierung nicht möglich. Eine Schicht kann bei dem Signal eines Elementes beschrieben werden, und die Proben, deren Zusammensetzung der einzelnen Schichten anders ist, bleiben unlösbar. Die Anpassung zwischen experimentellen und berechneten Daten findet durch die graphische Darstellung statt, was zu die Nachteilen dieser Methode gehört.

Das MuliQuant Programm von Mohai bietet uns die Berechnung verschiedener Strukturen an wie: Schichten an der Ebene, Schichten an der Kugel und Schichten an einen Zylinder. Die Berechnung eines Probenaufbaus verlangt viele Start-Parameter. Aus dem Experiment müssen die Intensitäten geliefert und die Art der Atome in der Probe bekannt gegeben werden. Andere Parameter wie z.B.:

- a) Querschnitt
- b) Winkelkorrektur
- c) Korrektur für die elastische Streuung
- d) Inelastische Freie Weglänge
- e) Transmissionsfunktion
- f) Korrektur für die Kontamination,
- g) Empfindlichkeitsfaktoren

h) Asymmetrieparameter,

kann man in der hinzugefügten Basis finden, die die Auswahl zwischen verschiedenen Optionen für jeden Parameter ermöglichen.

Im Fall des Modells vieler (von 1 bis 5) Schichten auf dem Substrat wird die Anpassung zwischen experimentellen (I_{exp}) und berechneten (I_{ber}) Intensitäten gesucht durch die Differenz zwischen I_{exp} und I_{ber} und (the sum of the squares of the differences). Jedoch die Lösung kann nicht gleichzeitig für alle Winkel durchgeführt werden. Für einzelne Winkel wird die Dicke der Schichten bestimmt. Wegen der Einflüsse der Erscheinungen, wie z.B. der elastischen Streuung und der Rauigkeit, weichen die Dicken voneinander ab.

Die Analyse der Nach- und Vorteile der dargestellten Programme wurde die Basis, aufgrund derer man sich für ein neues Modell zur Quantifizierung der ARXPS –Daten entschied (siehe das nächste Kapitel).

Kapitel 4.

Verbesserte Modellrechnung und seine Parameter

Das Kapitel 4 besteht aus zwei Teilen: der Beschreibung des Original- Paynter-Modell (4.1) und des verbesserten Modells zur Bestimmung der Struktur des Probenaufbaus (4.2). Die Erörterung des Paynter-Modells wurde vom Kapitel 3 abgesondert, weil es die Basis für das verbesserte Modell ist, das in diesem Zusammenhang dargestellt wird.

4.1 Paynter- Programm

Außer den Programmen, die im Kapitel 3.2 beschrieben werden, ist das Paynter-Excel -Arbeitsblatt [Pay_40] besonders beachtenswert. Der Grund dafür ist die Möglichkeit der einfachen Einführung und Änderung von Parametern und Korrekturen betreffs physikalischer Erscheinungen, wie z.B. die elastische Streuung. Zusätzlich kann die Analyse für alle gemessenen Winkel gleichzeitig durchgeführt werden. Die Lösung des Probenaufbaus aufgrund experimenteller ARXPS- Daten wird durch den Zusatz SOLVER in Excel [Fly_84] gefunden. SOLVER ist ein automatische Optimierungsalgorithmus, das die Probleme durch die Benutzung des nichtlinearen Optimierungscodes löst. Mit Angabe verschiedener Startbedingungen kann man die Anpassung zwischen experimentellen und berechneten Atomkonzentrationen (G2.6) erlangen. Zur Berechnung der experimentellen ACs benutzt man Intensitäten, die mit der Formel 4.1 ausgedrückt sind und dadurch die optimalen Parameter (Dicke der Schichten, Bedeckungsgrad und Konzentration der Elemente in den Schichten) bestimmt werden können. Zusätzlich wird die Anpassung zwischen experimentellen und berechneten Daten grafisch dargestellt. Wenn SOLVER in Gang gesetzt wird, bekommt man die Lösung, die sofort auf dem Bild sichtbar ist.

Das Paynter- Modell wurde in [Pay_40] für die drei Proben Aluminium, Glas und Polystyrol dargestellt, die mit Plasma (von Helium, Sauerstoff und Stickstoff) behandelt wurden.

Die folgenden Annahmen wurden bei der Modellierung berücksichtigt:

- a) Jede Schicht in der Probe ist amorph
- b) Die elastische Streuung der Photoelektronen wird ignoriert.
- c) Die Oberfläche der Probe ist auf atomarer Skala glatt.
- d) Der Akzeptanzwinkel des Analysators ist sehr klein.
- e) Die Probe ist schichtweise homogen.

- f) Das Substrat ist partiell bedeckt mit der Deckschicht, die eine einheitliche Dicke hat. Das Verhältnis zwischen der Dicke der Inseln und ihren Bedeckungsgrad ist so klein, um den Abschattungseffekte zu vermeiden.
- g) Inseln sind homogen in ihrem Volumen. dem ARXPS- Experiment zu beschreiben, weil die Tiefenauflösung aufgrund des Signals zum Rauschen Verhältnis begrenzt ist.

Die letzte Einschränkung beeinflusst die Zahl der Schichten, die man erwägen kann. Infolgedessen kann man mit diesem Modell die ARXPS Daten quantifizieren, die einen Probenaufbau, bestehend aus der Deckschicht und dem Substrat, beschreiben.

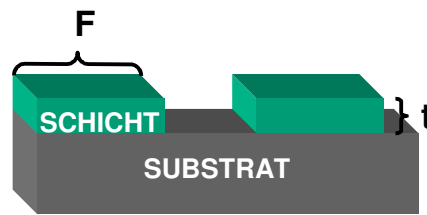


Abbildung 4.1

Das Deckschicht / Substrat Modell, vorgestellt in der Arbeit von Paynter [Pay_40].

Die Intensität für das bestimmte Element in der Probe wurde mit der Gleichung (G4.1a, G4.1b) dargestellt.

$$\frac{I}{\phi TA \sigma} = F \left(\int_0^t c_d e^{\frac{-z}{\lambda_d \cos \Theta}} dz + \int_0^\infty c_s e^{\frac{-t}{\lambda_d \cos \Theta}} e^{\frac{-z}{\lambda_s \cos \Theta}} dz \right) + (1-F) \int_0^\infty c_s e^{\frac{-z}{\lambda_s \cos \Theta}} dz \quad (\text{G4.1a})$$

$$\frac{I}{\phi TA \sigma \cos \Theta} = F(c_d \lambda_d [1 - e^{\frac{-t}{\lambda_d \cos \Theta}}] + c_s \lambda_s e^{\frac{-t}{\lambda_d \cos \Theta}}) + (1-F) c_s \lambda_s \quad (\text{G4.1b})$$

Die Bedeutung der Parameter $\phi TA \sigma$ wurde schon im Kapitel 2.1 bei der Gleichung G2.3 erläutert. Dagegen beschreiben die einzelnen Parameter mit Indexen:

λ_d, λ_s Inelastische Freie Weglängen für Elemente in der Deckschicht (d) und dem Substrat (s), die man in der Literatur finden kann

Θ Austrittswinkel der Photoelektronen zur Oberflächennormale

c_d, c_s, F, t die wechselbaren Parameter: Konzentration des Elementes in der Deckschicht und in dem Substrat, Bedeckungsgrad des Substrats mit der Schicht und der Dicke der Inseln

4.2 Verbessertes Modell zur Bestimmung der Struktur des Probenaufbaus aus ARXPS-Messungen

In der Literatur existieren sehr viele Programme zur quantitativen Beschreibung der ARXPS-Daten (siehe Kap.3). Jedoch ist es mit keinem Programm möglich, die Analyse durchzuführen, die folgende Punkte in Betracht zieht:

- 1) mit dem Modell kann man den Probenaufbau modellieren, die aus einer Schicht oder mehreren Schichten und dem Substrat bestehen
- 2) die ARXPS- Daten kann man für einige Winkel gleichzeitig analysieren
- 3) das Modell lässt sich sehr bequem für Strukturen anwenden, die eine verschiedene Anzahl der Elemente in den Schichten enthalten
- 4) die Struktur des Probenaufbaus (die Dicke der Schichten, die Konzentration der Elemente in geeigneten Schichten und Fraktion) wird durch nichtlineare Optimierung angepasst (siehe Kapitel 4.2.3)

Deshalb entschied man sich für die Erarbeitung eines neuen Modells. Als Basis wurde das Programm von Paynter [Pay_40] ausgewählt, das mit dem Excel –Arbeitsblatt arbeitet. Der Grund solcher Wahl sind die obengenannten Punkte, die erfüllt werden. Das EXCEL- Arbeitsblatt ist nämlich das bequeme Werkzeug zur Auslösung verschiedener Strukturen bei der Hilfe des Zusatzes SOLVER, der uns eine Möglichkeit der Anpassung des Probenaufbaus für verschiedenen Grenz- und Startbedingungen gibt.

4.2.1 Modellannahme

Man untersucht die Proben, die aus einer Schicht oder mehreren Schichten und dem Substrat bestehen, für mehrere Winkel. Dann bekommt man aus dem ARXPS-Experiment den Satz von Atomkonzentrationen, aufgrund derer der Probenaufbau reproduziert werden soll. Der Formalismus, der quantitativ die Information aus der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie für eine bestimmte Probe beschreibt, basiert auf bestimmten Annahmen:

- Die Oberfläche ist in atomarer Skala glatt
- Die Probe ist schichtweise homogen und frei von Richtungseffekten
- Die äußere Schicht kann unvollständige Bedeckung aufweisen
- Die Photoelektronen werden zur Oberfläche mit der Annahme transportiert, dass sie in exponentieller Weise mit der Austrittstiefe geschwächt werden
- Die Schwächungslängen (AL) sind material- und energieabhängig
- Die elastische Streuung der Photoelektronen wird nicht berücksichtigt

Zusätzlich muss man an dieser Stelle die Annahme hinzufügen, mit der man die Analyse von Daten der ARXPS- Modellrechnung beginnt. Zur Beschreibung des Probenaufbaus, d.h. zur Bestimmung der Dicken der Schichten und Konzentrationen der Elemente in geeigneten Schichten, ist es nützlich, vorher ein Wissen über Herstellungsweise und chemische Prozesse der Probe zu besitzen (siehe Kapitel 5). Andernfalls sind Modellvorstellungen aus der vorliegende Methode zu entwickeln.

4.2.2 Formel und Parameter

Zieht man die obengenannten Annahmen in Betracht, kann man die ARXPS- Intensität (I_X) für ein Element X aus einer Beispielstruktur (Deckschicht/Schicht/Substrat) (Abb.4.2) mit der Gleichung G4.2 beschreiben.

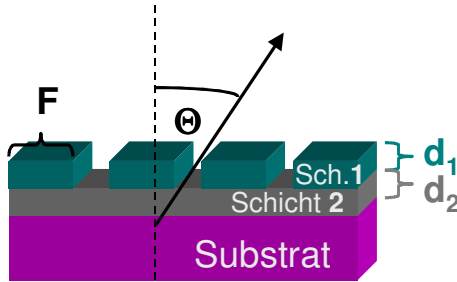


Abbildung 4.2

Das Deckschicht / Schicht / Substrat Modell.

$$\begin{aligned}
 \frac{I_X}{S_X} \lambda_s = & F \left[\int_0^{d_1} N_1 e^{-z/(\lambda_1 \cos \theta)} dz + \right. \\
 & + \left(\int_0^{d_2} N_2 e^{-z/(\lambda_2 \cos \theta)} e^{-d_1/(\lambda_1 \cos \theta)} dz + \right. \\
 & \left. \left. + \int_0^{\infty} N_3 e^{-z/(\lambda_3 \cos \theta)} e^{-d_1/(\lambda_1 \cos \theta)} e^{-d_2/(\lambda_2 \cos \theta)} dz \right] \right. \\
 & + (1-F) \left[\int_0^{d_2} N_2 e^{-z/(\lambda_2 \cos \theta)} dz + \right. \\
 & \left. \left. + \int_0^{\infty} N_3 e^{-z/(\lambda_3 \cos \theta)} e^{-d_2/(\lambda_2 \cos \theta)} dz \right] \right] \quad (G4.2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{I_X}{S_X} \lambda_s = & F [(C_1/a_1^3) \lambda_1 (1 - e^{-d_1/(\lambda_1 \cos \theta)}) + \\
& + (C_2/a_2^3) \lambda_2 (1 - e^{-d_2/(\lambda_2 \cos \theta)}) e^{-d_1/(\lambda_1 \cos \theta)} + \\
& + (C_3/a_3^3) \lambda_3 e^{-d_2/(\lambda_2 \cos \theta)} e^{-d_1/(\lambda_1 \cos \theta)}] + \\
& + (1-F) [(C_2/a_2^3) \lambda_2 (1 - e^{-d_2/(\lambda_2 \cos \theta)}) + \\
& + (C_3/a_3^3) \lambda_3 e^{-d_2/(\lambda_2 \cos \theta)}]
\end{aligned} \tag{G4.2a}$$

$$N_i = \frac{C_i}{a_M^3} \tag{G4.3}$$

Bezeichnung:

Indizes _{1,2,3}	bestimmen Parameter, die mit bestimmten Schichten verbunden sind (1- Deckschicht, 2- zweite Schicht, 3- Substrat)
X	Element in der untersuchten Probe
I_X	Intensität der Photoelektronen für Element X
F	Bedeckungsgrad
N_X	Atomdichte für Element X
z	Probentiefe
d_i	Dicke der Schicht
λ_M	Abklinglänge der Photoelektronen
Θ	Austrittswinkel der Photoelektronen zur Oberflächennormale
$C_{X,i}$	Atomanteil an Element X, d.h. die Konzentration des Elements in der Verbindung, mit der man die bestimmte Schicht beschreibt
a_M^3	mittleres Atomvolumen der Matrix (Verbindung oder Element) in geeigneter Schicht des Probenaufbaus

Nach der Auflösung der Integralen in der Gleichung G4.2 sieht die Formel gemäß G4.2.a aus. In Zusammenhang damit, dass in der Modellrechnung angenommen wurde, dass die Deckschicht inselförmig ist, d.h. die Oberfläche der Probe kann teilweise (Fraktion **F**) bedeckt werden, besteht die Formel aus zwei Gliedern. Das erste Glied, das beim Parameter **F** steht, beschreibt ein Signal von Photoelektronen: die aus dem Substrat durch die Schicht mit der Dicke **d₂** und durch die Deckschicht mit der Dicke **d₁** herausgehen, die aus der zweiten Schicht durch die erste Schicht herausgehen und die aus der Deckschicht. Das zweite Glied betrifft die Photoelektronen, die zwischen den Inseln durchgehen. Im Fall, wenn die Deckschicht geschlossen **F=1** ist, reduziert sich die

Gleichung G3.2 zu einem Teil. Analoge Beziehungen lassen sich dann für komplizierte Schichtsysteme aufstellen.

Die obengenannten Parameter kann man in zwei Gruppen teilen. Zur ersten Gruppe zählt man die feste Parameter, die in der Literatur gefunden oder berechnet werden müssen, d.h. λ_M , S und a_M^3 . Die zweite Gruppe enthält die variable Parameter, die man in Folge der Modellierung erreicht (die Konzentration der Elemente in den Schichten $C_{X,i}$, Dicke der Schichten d_i und der Bedeckungsgrad der Oberfläche F), als das Ergebnis der Quantifizierung der ARXPS- Daten.

Vergleicht man die in unserer Modellrechnung benutzte Gleichung (G4.2a) und die nach Paynter (G4.1b), beobachtet man in unserem Fall zusätzlichen Parameter (fett bezeichnet in G4.2a). Diese folgen direkt aus der Gleichung G2.3, und haben einen bedeutenden Einfluss auf die Ergebnisse der ARXPS- Modellrechnung. Die Neuheiten beziehen sich auf die Einführung von:

- (1) mittleres Atomvolumen a_M^3 für einzelne Schichten im Probenaufbau
- (2) die Korrektur des Empfindlichkeitsfaktors S durch Abklinglänge λ_s .

Die dritte Änderung betrifft direkt die Konstante λ_M :

- (3) anstatt der mittleren freien Weglänge benutzt man Abklinglängen (**AL**) der Photoelektronen

MITTLERES ATOMVOLUMEN (a_M^3)

Mit der Modellrechnung beschreibt man den Probenaufbau, deren Schichten man durch verschiedene Materialien (Elemente und Verbindungen z.B. Aluminium, Silizium, Al_2O_3 , SiO_2) charakterisiert. Weil die Intensität des Beispielerementes von dem Material, aus dem die Photoelektronen herausgehen, abhängt, muss man auch Rücksicht auf die Atomdichte (der Parameter, der für Material charakteristisch ist und sie beschreibt) der Materialien in einzelnen Schichten nehmen, die mit der Gleichung (G4.3) beschrieben werden [Hil_13].

Weil man anstrebt nach der Gewinnung aus dem ARXPS- Modell unter anderem die Konzentration des Elementes in geeigneten Schichten C_i , deshalb ist es nötig, diese Parameter als veränderlich zu lassen. Damit die Atomdichte berücksichtigt wird, muss man die Konzentration C_i durch das mittlere Atomvolumen a_M^3 des entsprechenden Materials dividieren. Den Wert von a_M^3 berechnet man gemäss der Gleichung G4.4 [Sea_28].

$$a_M^3 = \frac{A}{\rho n N_A} 10^{21} \quad (\text{nm}^3) \quad (\text{G4.4})$$

A	relative Atommasse der gesamte Formeleinheit
ρ	Massendichte /g·cm ⁻³
n	Anzahl der Atome je Formeleinheit
N _A	Avogadro- Konstante N _A =6,022·10 ²³ /mol ⁻¹

DIE λ_s KORREKTUR DES EMPFINDLICHKEITSFAKTORS (S)

Der Empfindlichkeitsfaktor (G4.5) ist ein wesentlicher Parameter bei der Quantifizierung der ARXPS- Daten. Weil er in den Gleichungen enthalten ist, mit denen man die Quantifizierung durchführt, spielt er eine bedeutende Rolle. Die Faktoren D_x , L_x , T_x sind gerätespezifisch, und die Größe der σ_x , λ_M Parameter hängt direkt von den Eigenschaften der Probe ab. Die Bedeutung der einzelnen Parameter wurde bei der Gleichung G2.3 erklärt.

$$S_x = \sigma_x D_x L_x T_x \lambda_M \quad (\text{G4.5})$$

Bei unserem Gerät werden die experimentellen Einzelement-Empfindlichkeitsfaktoren nach Wagner [Wag_6] verwendet, die mit der Transmissionsfunktion des Spektrometers korrigiert werden [PHI_73]. Die Werte dieses Parameters gelten jedoch nur für die reinen Elemente, was zu den Fehlern bei der Modellierung führen kann, weil man in unserer Modellrechnung Elemente aus verschiedenen Verbindungen betrachtet. Der Empfindlichkeitsfaktor durch die Gleichung G4.5 ist mit der Abklinglänge der Photoelektronen λ_M verbunden. Damit die richtigen Empfindlichkeitsfaktoren für die Verbindungen erwogen werden, ist es nötig, eine Korrektur λ_s zu berücksichtigen, dadurch führt man die Normalisierung gemäss der Standardprobe durch. Diese Maßnahme ist nötig, weil in der Modellrechnung die berechneten ACs mit den experimentellen bei der Nutzung der Standardquantifizierung verglichen werden.

ABKLINGLÄNGE (AL) DER PHOTOELEKTRONEN

Die Oberflächenempfindlichkeit von XPS basiert auf der relativ großen Wahrscheinlichkeit der inelastischen Streuung von Photoelektronen, die dadurch aus nur wenigen Nanometern -Tiefe der Probe austreten. Für die analytischen Anwendungen

dieses Verfahrens ist es nötig, die Oberflächenempfindlichkeit mit einem Parameter zu charakterisieren. Meistens macht man das mit der Analyse der inelastischen freien Weglänge (**IMFP**), jedoch benutzt man zu diesem Zweck auch eine so genannte effektive Abklinglänge (**AL**, λ_{AL}) der Photoelektronen [Jab_59] (siehe Kapitel 2).

Die Photoelektronen erfahren unterwegs zur Oberfläche die elastische und inelastische Streuung. Die Information über den Transport der Elektronen wird durch DDF (Depth Distribution Function) beschrieben, die die Wahrscheinlichkeit angibt, dass die emittierten Photoelektronen, aus einer bestimmten Tiefe die Oberfläche ohne Energieverlust erreichen und in bestimmter Richtung zur Oberflächennormale gemessen werden [ASTM_65, ISO_66].

Wenn die elastischen Erscheinungen (Streuung von Elektronen ohne bedeutenden Verlust der Energie) nicht in Betracht gezogen werden, dann wendet man das exponentielle Abklinggesetz zur Beschreibung der Verteilung der austretende Elektronen mit der Entfernung an, wo bei der charakteristische Weg der Verteilung IMFP ist. Das Modell, das ein solches Verhalten erwägt, nennt man SLA- Modell (Straight Line Approximation), weil man annimmt, dass die Photoelektronen sich auf geraden Linien [Cum_61] bewegen, und die DDF ist dann die Exponentialfunktion. Jedoch in zahlreicher Arbeiten [Nef_26, Jab_62, Gri_63] wurde festgestellt, dass die elastische Streuung eine bedeutende Rolle spielt und wenn sie nicht berücksichtigt wird, das zu große Fehlern in der Analyse führen kann.

Um zu überprüfen, welchen Einfluss die elastische Streuung hat, wurden Monte Carlo Simulationen durchgeführt [Jab_64, Gri_63, Jab_62]. Aus diesem stellte sich heraus, dass die DDF *approximativ* die expotentielle Form hat, aber mit dem charakteristischen Weg (AL) kürzer ~30% als IMFP [Pow_67] ist. Die Abklinglänge (AL) ist ein Parameter, der stark von den experimentellen Bedingungen abhängt. In vielen Arbeiten [Pow_36, Jab_35] wurde die Abhängigkeit der AL von der Tiefe und dem Emissionswinkel untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Abklinglängen für den Winkel bis 60° zur Oberflächennormale beinahe konstant für die Emissionstiefen bleiben. Oberhalb dieses Bereichs ändert sich AL stark mit der Tiefe und muss durch Iteration für bestimmte Bedingungen bestimmt werden.

ALs kann man auf verschiedene Weise ermitteln, wie Monte Carlo Berechnungen, analytische Ausdrücke [Til_68] oder empirische Gleichungen, angepasst an experimentelle Daten [Cum_21]. Weil die erste Art der Gewinnung von AL Kenntnisse einer großen Menge von Parametern verlangt und die Berechnungen sehr viel Zeit in Anspruch nehmen, ist es bequem, empirische Gleichungen oder eine fertige Dateibasis [NIST_69] zu benutzen.

Im Fall der Modellrechnung in dieser Arbeit wurde für die Bestimmung von AL aus der empirischen Gleichung, so genannte Cumpson-Seah 2 Formel (CS2) (G4.6)

[Cum_21], statt der NIST Basis entschieden. Der Grund liegt in der Art der Erwägung der Kontamination auf den Proben (siehe Kapitel 5,6), d.h. als Kontamination wurden verschiedene organische Verbindungen betrachtet, für die es problematisch war, die Parameter zu geben, die bei der Berechnung von AL in der NIST Basis verlangt werden.

Die Formel von CS2 stammt aus der Gleichung nach Gryzinski [Gryz_71], die die Approximation für den inelastischen Streuquerschnitt dargestellt. Basiert auf dieser Gleichung, ist die folgende Formel entstanden (G4.6.a), die die Näherung von Abklinglänge zeigt.

$$AL \propto \frac{E_{KIN}}{Z^{\frac{2}{3}} \left[\frac{1}{3} \ln \left(\frac{E_{KIN}}{27} \right) + 1 \right]} \quad (G4.6.a)$$

E_{KIN} kinetische Energie der Photoelektronen / eV

Z Ordnungszahl von Atomen

Um die elastischen Prozesse zu berücksichtigen, muss die obengenannte Gleichung modifiziert werden (G4.6.b). Zu diesem Zweck werden die Monte Carlo Simulationen [Jab_72] durchgeführt, und durch die Anwendung der Least-squares-Methode werden die Konstanten **k**, **r** und **d** bestimmt.

$$AL = k * a^r \left(\frac{E_{KIN}}{Z^{0,45} * \left[\ln \frac{E_{KIN}}{27} + 3 \right]} + d \right) \quad (G4.6.b)$$

a^3 mittleres Atomvolumen, siehe Gleichung G4.4

Letztendlich sieht die Gleichung CS2 für die Abklinglänge der Photoelektronen folgendermaßen aus:

$$AL = 0,316 * a^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E_{KIN}}{Z^{0,45} * \left[\ln \frac{E_{KIN}}{27} + 3 \right]} + 4 \right) \quad (\text{nm}) \quad (G4.6.c)$$

und bleibt in guter Korrelation mit den Ergebnissen aus der Monte Carlo- Simulationen.

Der zweite Grund zur Benutzung von AL anstatt IMFP ist eine Möglichkeit der Erreichung genauerer Quantifizierung, da dadurch der Fehler durch die vernachlässigen der elastischen Streuung reduziert oder beseitigt wird.

Cumpson und Seah [Cum_21] haben einen Vergleich zwischen dem Verhalten des SLA- Modells mit AL und IMFP durchgeführt. Aus der Analyse stellte sich heraus, dass wenn man die Dicke der Deckschicht aus dem SLA- Modell mit IMFP bestimmt, ist sie zu groß für Winkel bis $\sim 70^\circ$ zur Oberflächennormale und zu klein für Winkel größer als $\sim 70^\circ$.

Die Einführung AL anstatt IMPF zur traditionellen Gleichung mit bestimmten Annahmen führt zur Quantifikation mit gut definierter Genauigkeit [Cum_61] und erlaubt, den Fehler wegen der elastischen Streuung zu minimieren. Zusammenfassend: Das SLA- Modell gibt ziemlich gute Berücksichtigung der elastischen Streuung für Schicht/ Substrat Systeme, wenn IMFP durch AL ersetzt wird.

4.2.3 Lösung der Struktur

Das letzte wichtige Element der Funktion der Modellrechnung ist die Quantifizierung der Struktur, d.h. die Bestimmung der Parameter, wie Dicke der Schichten, Konzentration der Elemente in den Schichten und Bedeckungsgrad der Oberfläche. Zur Gewinnung dieser Parameter benutzt man experimentelle (AC_{exp}) und berechnete Atomkonzentrationen (AC_{calc}), die von dem Messwinkel der herausgehenden Photoelektronen und dem analysierten Element abhängen.

Als experimentelle ACs-Werte nimmt man die Werte aus dem ARXPS-Experiment. Sie werden aufgrund der gemessenen Intensitäten der Photoelektronen und Empfindlichkeitsfaktoren nach Wagner [Wag_6] in der MultiPak Software [PHI_73] bestimmt. Die berechneten ACs werden erlangt bei der Benutzung der Gleichung-G2.6 und der Gleichung zur Bestimmung $I_X \lambda_X / S_X$ in der entsprechenden untersuchten Schichtstruktur.

Die Bestimmung des Probenaufbaus führt man durch Minimierung der Summe der Wurzeln aus der Summe der mittleren quadratischen Abweichung zwischen den experimentellen und berechneten Atomkonzentrationen nach der Formel G4.7 durch, mit Hilfe des Zusatzes SOLVER im Excel- Arbeitsblatt.

$$\sum_i RMS = \frac{1}{i} \sum_{k=1}^i \sqrt{\frac{1}{j} \sum_{l=1}^j (AC_{calc,k,l} - AC_{exp,k,l})^2} \quad (G4.7)$$

i - Zahl von Winkeln (Θ) in der Modellrechnung

j - Zahl von Elementen (X) in der Modellrechnung

SOLVER löst die Probleme mit der Benutzung des nichtlinearen Optimierungscodes und erlaubt, die nicht linearen Probleme mit verschiedenen Grenzbedingungen zu lösen. Die Einführung der Randbedingungen bei der Modellierung begrenzt die Anzahl der Freiheitsgrade pro Element, die wesentlich die Ergebnisse der Modellierung beeinflusst (Kapitel 2). Als zusätzliches Kriterium der guten Anpassung verwendet man die grafisch dargestellten experimentellen und berechneten Ergebnisse. Wenn SOLVER in Gang gesetzt wird, bekommt man die Lösung, die sofort auf dem Bild sichtbar ist. Je kleiner der Wert von Σ_{RMS} , desto besser die Korrelation zwischen den experimentellen und theoretisch berechneten Daten.

4.3 Schema der ARXPS –Modellierung

Die Quantifizierung der ARXPS- Daten mit der Modellrechnung führt man nach folgenden Schritten durch (Abb.4.3):

- 1) Bestimmung der Struktur des Probenaufbaus aufgrund der Ergebnisse aus der ARXPS- Messung und eventuelle Herstelungsdaten
- 2) Nach der Identifikation der Verbindungen in den Schichten der untersuchten Probe die Bestimmung der konstanten Parameter
- 3) Startparameter bei der Modellierung
- 4) Lösung
- 5) Entscheidung, ob die Lösung glaubwürdig ist oder ob man die Modellierung mit anderen Startangaben wiederholen muss

Wenn man mit der Quantifizierung beginnt, muss man zum Modell aus dem Experiment die Messwinkel (Θ), Atomkonzentrationen (AC) und die festen Parameter, wie mittleres Atomvolumen der Matrix (a_M^3) und Abklinglänge der Photoelektronen (λ_M), liefern.

Der Grund zur quantitativen ARXPS -Analyse ist die Messung, die man für ausgewählte Spektralphotoelektronenlinien der Elemente in der untersuchten Probe bei gegebenen Winkeln durchführt. Um die Spektrallinien zu bestimmen, die für die untersuchte Probe gemessen werden sollen, führt man als erste Messung die XPS - Übersichtsmessung durch, aus der sichtbar ist, aus welchen Elementen sich die Probe zusammensetzt, und das ist die Ausgangsinformation zur Wahl der Spektrallinien zur ARXPS – Untersuchung. Als experimentellen Beitrag zur Modellrechnung bekommt man aus dem Experiment den Satz der experimentellen Atomkonzentrationen (AC), die für die Spektrallinien jedes Elements bei jedem Messwinkel bestimmt werden und mit denen man die berechneten ACs mit der ARXPS- Modellrechnung vergleicht.

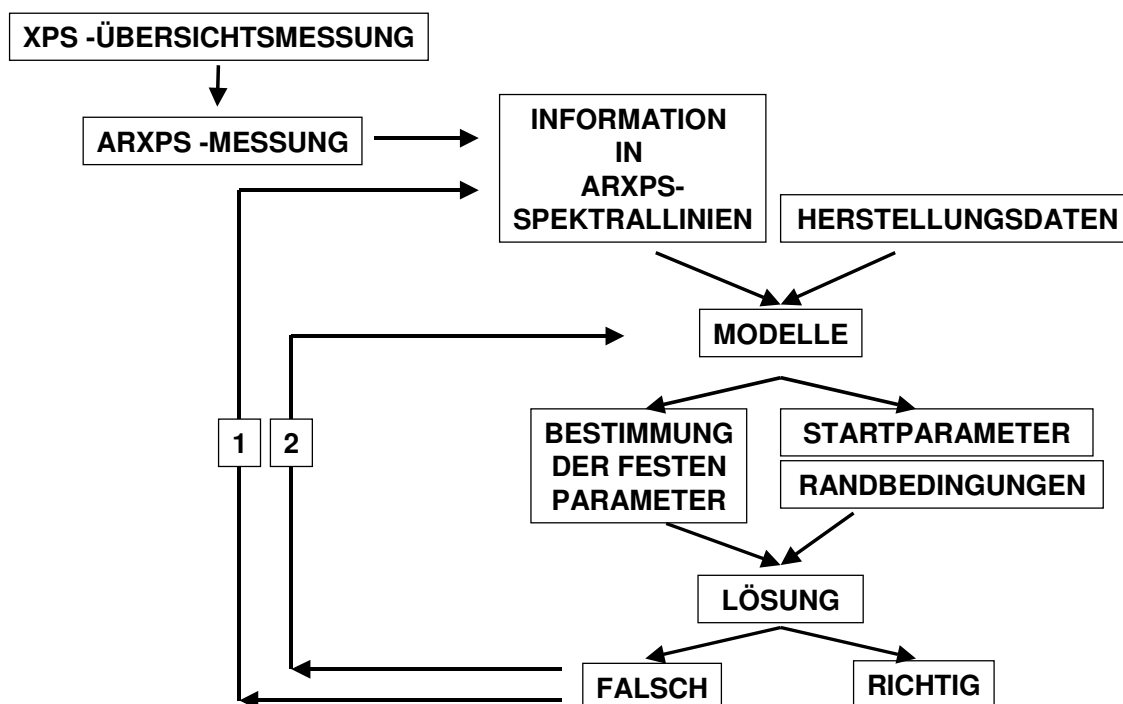


Abbildung 4.3
Das Schema der ARXPS -Modellierung

Den Messwinkel bestimmt man mit Berücksichtigung der Literaturangaben betreffs des Messwinkelbereichs (siehe: Kapitel 2), d.h. die ausreichende Anzahl der Winkel ist fünf und der analysierte Messbereich ist begrenzt bis zu 60° zur Oberflächennormalen wegen der starken Abhängigkeit der Abklinglängen der Photoelektronen von dem Messwinkel oberhalb dieses Wertes.

Nach der Identifizierung der Elemente in der Probe kann man mit dem Aufbau eines Modells für die Schichtstruktur beginnen. Zu diesem Zweck benutzt man die Information aus zwei Quellen. Die bekannten Herstellungsdaten der Probe ist die erste Quelle, und die zweite ist die Analyse der Spektrallinien in Abhängigkeit vom Winkel. Die Herstellungsdaten geben ein allgemeines Ausgangswissen über die Schichtstruktur innerhalb der Probe, d.h. sie liefern die Auskunft über die Materialien, die schichtweise präpariert und unterschiedlichen Prozessen (z.B. Oxidation, Segregation) unterzogen wurden, jedoch geben sie keine eindeutige Information, welche Schichten innen sind. Deshalb versucht man durch die Analyse der Spektrallinien der einzelnen Elemente mit dem ARXPS- Verfahren in Abhängigkeit vom Winkel (Abb.2.4.b) die Zusammensetzung der Probe bestimmen, die während der Fertigung entstanden ist. Aufgrund der energetischen Lage der Photoelektronenlinien, der chemischen Verschiebungen und der Vorstellung der Intensitäten bei Winkeln, die für Verbindungen der vorliegenden Elemente spezifisch sind, kann man die nächsten Parameter zur Modellrechnung bestimmen.

Zu dieser Konstante gehören das mittlere Atomvolumen der Matrix (a_M^3) und die Abklinglänge der Photoelektronen (λ_M). Das mittlere Atomvolumen für eine Atomsorte hängt direkt (siehe Gleichung: G.4.4) von der Dichte, der Anzahl der Atome je Element und der relativen Atommasse der Verbindung ab. Der Wert der Abklinglänge der Photoelektronen ist abhängig von der kinetischen Energie der Photoelektronen des Elementes in der Probe.

Der nächste Schritt nach der Bestimmung der Schichtstruktur der Probe und der damit verbundenen Parameter ist die Annahme der Startparameter und Randbedingungen, mit denen die Modellrechnung in Gang gesetzt wird. Zu Startparametern zählt man die, die man als Ergebnis der Modellrechnung erreichen will, d.h. die Konzentration des Elements in der Verbindung ($C_{X,i}$), die Dicken der Schichten (d) und den Bedeckungsgrad der Oberfläche (F) (siehe Kapitel 4.2.2). Die Randbedingungen setzt man, um die Freiheitsgrade pro Element während der Modellierung zu begrenzen. Die Art der Bedingungen bestimmt man in Abhängigkeit von der betrachteten Schichtstruktur. Eine konstante Randbedingung, die in allen Modellen angewendet wird, ist der Wert vom Bedeckungsgrad, der zwischen 0 und 1 geändert werden kann.

Die Lösung der Modellrechnung mit Startangaben erreicht man durch die Inbetriebsetzung des SOLVERs, die die nichtlineare Optimierung des Algorithmus durchführt. Die Resultate der Modellierung sind als lokale (globale) Minima anzusehen. Die Ergebnisse der Modellierung soll immer die gleiche für verschiedene Startbedingungen sein, d.h. das Minimum der nichtlinearen Funktion, mit der man die berechneten Atomkonzentrationen beschreibt, soll bei verschiedenen Startparametern reproduzierbar werden.

Falls die Lösung nicht gut ist, was die große RMS und das Fehlen der Anpassung zwischen experimentellen und berechneten Atomkonzentrationen zeigt, oder das Ergebnis nicht eindeutig ist und mit verschiedenen Startparametern verschiedene Lösungen liefert, die weit von einander entfernt sind, muss man weitere Schritte tun, um befriedigende Ergebnisse zu bekommen. Die Ursache der Nichtanpassung kann zwei Gründe haben (Fall 1 und 2 auf der Abb.4.3).

Der erste Fall betrifft den Inhalt der Information in den Spektrallinien der Photoelektronen. Gemäß der Veröffentlichung von Cumpson [Cum_20], der die Grenzen der Quantifizierung beschreibt (siehe Kapitel 2), könnte es passieren, dass die gelieferte Information nicht ausreichend ist und sie verbessert werden muss. Weil man mit den XPS-ARXPS Methoden ein Signal für ein bestimmtes Element detektieren kann, das nicht nur die Information über reines Metall sondern auch über andere Zustände dieses Elementes enthält, kann die Information durch die Peak –fitt -prozeduren aufgespalten und verbreitet werden.

Der zweite Fall ist an der Spektrenanalyse und der Identifikation der chemischen Zustände gebunden, aufgrund dessen man die Schichtstruktur zur Modellierung feststellt. Die Bestimmung der Verbindungen mit den XPS- ARXPS- Methoden, die in der Probe existieren, ist manchmal eine schwere Aufgabe. Der Grund dazu liegt in der energetischen Lage der Bindungsenergie der verschiedenartigen Verbindungen desselben Elements. Die chemischen Verschiebungen liegen manchmal so nah, dass es problematisch ist, sie zu unterscheiden. Wenn die Lösung eine nicht befriedigende Anpassung liefert, bedeutet das, dass die Modellrechnung falsch ist. Es muss versucht werden, das Modell mit allen wahrscheinlichen Verbindungen zu untersuchen, damit man die beste Anpassung erhält.

Kapitel 5.

Der Einfluss verschiedenen Parameter auf eine ideale Struktur

Bei der Modellierung von realen Strukturen mit ARXPS- Modellrechnung, sind die Ergebnisse durch mehrere Faktoren beeinflusst, die aus der Zusammensetzung und der Struktur der Probe folgen (z.B. die chemische Zustände eines Elementes in zwei Schichten, Rauigkeit) und aus der experimentellen Bedingungen (z.B. der Fehler wegen des Messwinkel). Um Einflüsse auf die Resultate der Modellierung zu studieren, wurden die ARXPS- Daten mit der Berücksichtigung verschiedenen Dicken der Schichten, der Bedeckungsgrad und obengenannten Effekte bei bestimmten Messbedingungen simuliert und für Modellrechnungen verwendet.

Die durchgeführten Simulationen wurde für Beispielprobenaufbaue gemacht, deren Schichtstruktur ähnlich den realen Strukturen ist, die in vorliegender Doktorarbeit dargestellt werden (Kapitel 6-7). Weil bei den untersuchten Proben in der Kontamination unterschiedliche Menge von Sauerstoff nachgewiesen wurde (Kapitel 6), betrachtete man bei Simulationen der idealen Struktur Kontaminationen, die verschiedenen Anteil von Sauerstoff haben (Tab.5.3).

Die Struktur wurde folgendermaßen generiert: für die angenommene Schichtstruktur mit geeigneten Ausgangsparametern für diesen Probenaufbau wurden die Atomkonzentrationen bei gegebenen Winkeln, Dicken der Schichten, Bedeckungsgrad und Fraktion simuliert. In dieser Weise berechnete ACs werden als die experimentellen ACs benutzt, um den Einfluss verschiedener Faktoren auf die Ergebnisse der Modellierung zu untersuchen.

Die generierte Struktur mit bestimmten Parametern wird in diesem Kapitel als ideale Struktur genannt.

5.1 **Die Modellierung des Probenaufbaus mit und ohne Peak-fitt-Prozeduren**

Es wurden zahlreiche Modellrechnungen für Probenaufbaue durchgeführt, die in ihrer Schichtstruktur mindestens zwei verschiedene Zustände desselben Elements haben. Wenn die Peaks dieser Zustände weit genug entfernt sind, lassen sich Atomkonzentrationen für beide Spezies getrennt ermitteln. Dabei werden die Peakflächenanteile durch eine Peak-Fitt-Prozedur bestimmt. Es wurde bemerkt, dass die Möglichkeiten des Findens der Anpassung zwischen den experimentellen und

berechneten Daten von der Art der gelieferten Information abhängt. Als gelieferte Information versteht man die experimentellen Atomkonzentrationen der Elemente der untersuchten Probe, die sich in Abhängigkeit von der Weise der Ermittlung des Signals des Elements in zwei Zuständen befindet (Abb.5.1).

Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Atomkonzentrationen auf die Modellrechnung haben, wenn die Information aus dem ganzen Peak oder von zwei getrennten Komponenten des Peaks kommt, wurde eine Simulation der ARXPS - Messung für eine Beispielstruktur (Aluminiumoxid auf Aluminium) bei fünf Winkeln durchgeführt.

Es wurde angenommen, dass die Modellstruktur aus einer Kontamination, der Aluminiumoxidschicht und dem Aluminiumsubstrat besteht. In der Kontamination wird Sauerstoff in der Menge von 14% angenommen - eine Verbindung, die diese Schicht beschreibt, ist Hydrochinon (siehe: Kapitel 6). Für diese Struktur wurden die Atomkonzentrationen für Kohlenstoff, Sauerstoff und Aluminium rechnerisch erzeugt mit der Kontaminationsdicke gleich 0,5 nm, dem Bedeckungsgrad 0,7, und der Al_2O_3 -Dicke gleich 1 nm. Das Verhältnis zwischen Al und O im Aluminiumoxid wurde festgehalten (gleich 0,62 – bestimmt aus der Referenzmessung, siehe Kapitel 6). Diese Maßnahme wurde getroffen, um die zusätzlichen Einflüsse der Menge von Sauerstoff zu vermeiden, weil sich O in der Kontamination- und Al_2O_3 -Schicht befindet.

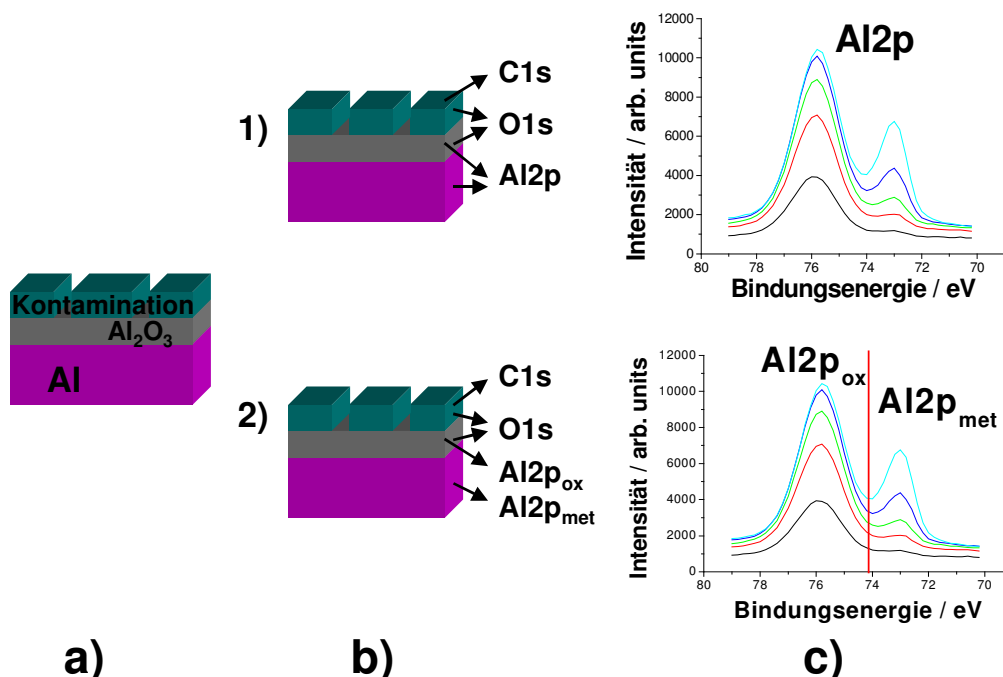


Abbildung 5.1

Die Modellstruktur

- a) die Schichtstruktur
- b) die energetische Linie, für die die Atomkonzentrationen erzeugt werden
- c) die graphische Darstellung des Aluminium- Peaks behandelt als ein Signal (1) und nach der Aufspaltung in zwei Komponente (2)

Nach der Festlegung des Probenaufbaus wurden für die Materialien in den Schichten die konstanten Parameter, wie mittleres Atomvolumen (a_M^3) und die Abklinglänge (AL) der Photoelektronen, berechnet: a_M^3 für Kontamination (Hydrochinon) $0,0099 \text{ cm}^3$, für Aluminiumoxid $0,0085 \text{ cm}^3$ und $0,0166 \text{ cm}^3$ für Aluminiumsubstrat. Die Werte der AL wurden für die Messung generiert, die mit der $\text{MgK}\alpha$ Anregungsquelle durchgeführt werden, und sie befinden sich in der Tabelle 5.1. Für den zweiten Fall, in dem man das $\text{Al}2p$ Signal als zwei getrennte Informationen $\text{Al}2p_{\text{met}}$ und $\text{Al}2p_{\text{ox}}$ berücksichtigt, sind die Abklinglängen für beide Peaks die gleichen, weil der Abstand zwischen ihrer energetischen Lage gering ist.

Tabelle 5.1

Die Abklinglänge (nm) der Photoelektronen für die $\text{MgK}\alpha$ Quelle

$\lambda_{\text{Korrektur}}$ (nm)	2,57	1,31	1,92
Element Schicht	C1s	O1s	Al2p
C	2,57	2,04	3,02
Al₂O₃	-	1,31	1,92
Al	-	-	2,00

Die Simulationen der ARXPS -Daten wurden für zwei Fälle durchgeführt, in denen man verschiedene Informationsinhalte für den Aluminium-Peak bestimmt: **1)** C1s, O1s, Al2p und **2)** C1s, O1s, Al2p_{oxid}, Al2p_{met}, (Abb.5.1) bei Winkeln 15° , 25° , 35° , 45° , 60° zur Oberflächennormale. Danach wurden beide berechneten Sätze der Atomkonzentration für die Modellrechnung verwendet, und durch die Anwendung verschiedener Startparameter (Dicke der Schichten und Bedeckungsgrad) wurde überprüft, welchen Einfluss das auf die erhaltenen Ergebnissen aus der Modellrechnung hat. Die Startparameter sind dargestellt in der Tabelle 5.2. Der Fall 0 zeigt die Angaben an, mit denen die ideale Struktur simuliert wird (deshalb fehlt der RMS-Wert beim Fall 0 in der Abb.5.2). Die Fälle von 1 bis 9 stellen die Startparameter dar, deren Einfluss auf die simulierte Struktur (Dicke der Kontamination=0,5 nm, Bedeckungsgrad=0,7 nm und Dicke von $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ =1 nm) untersucht wird.

Tabelle 5.2

Die Startparameter, für die das ARXPS- Modell simuliert wurde

Fall Startpar.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
dC / nm	0,5	1	1	1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	2
F	0,7	0,5	0,5	1	1	0,5	0,5	1	1	2
dAl₂O₃ / nm	1	1	0,5	1	0,5	0,5	1	1	0,5	0,5

Die Darstellung 5.2 zeigt die Ergebnisse der ARXPS-Modellrechnung für die ARXPS- Daten, in denen zur Modellierung neben O1s C1s das Signal von Al2p (Abb.5.1.a) und Al2p_{ox}, Al2p_{met} (Abb.5.1.b) betrachtet wurde.

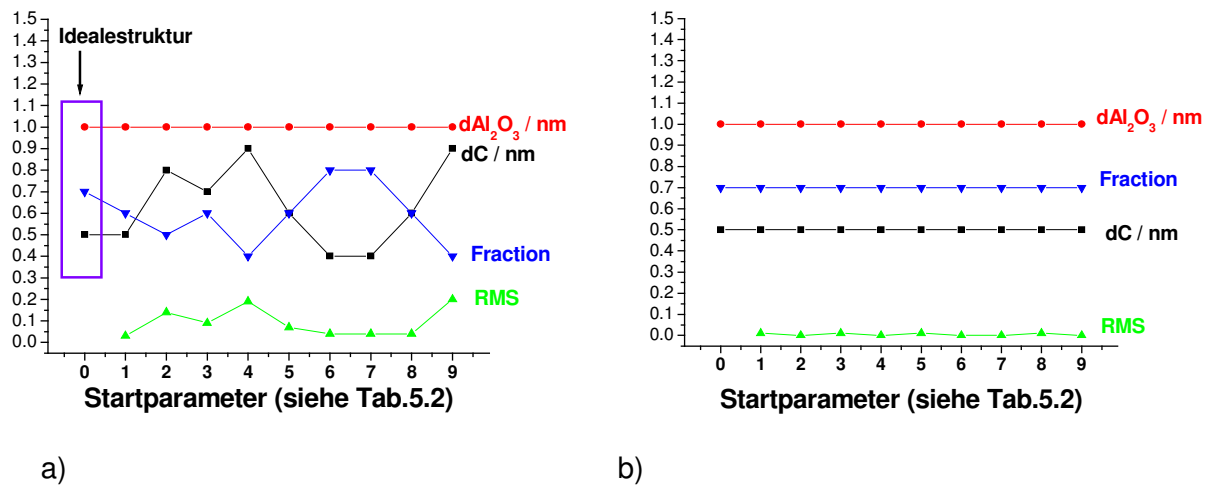


Abbildung 5.2

Die Ergebnisse der ARXPS Modellrechnung mit verschiedenen Startparametern, gegeben in der Tabelle 5.2 für die ARXPS -Daten mit dem verschiedenen Informationsgehalt.

a) C1s, O1s, Al2p

b) C1s, O1s, Al2p_{oxid}, Al2p_{met},

Die Durchführung der Simulationen für den Probenaufbau mit Berücksichtigung des Peaks von C1s, O1s, Al2p_{oxid}, Al2p_{met} (Abb.5.2.b) zeigt, dass die Startparameter (Tab.5.2) keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Modellrechnung haben, und verschiedene Startangaben liefern immer die richtigen Werte der Schichtdicken, des Bedeckungsgrades und der Stöchiometrie zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff in der Kontaminationsschicht. Die zweite Modellrechnung, die nur den integralen Al2p-Peak berücksichtigt (Abb.5.2.a), ist es nicht so stabil wie das erste Beispiel (Abb.5.2.b), und die Lösung hängt sehr stark von den Startparametern ab. Die Dicke der Aluminiumoxide bleibt für alle Fälle nicht beeinflusst, und die Abweichungen betreffen nur die Dicke der Kontaminationsschicht und den Bedeckungsgrad, was direkt mit der Änderung des Werts der RMS verbunden ist. Die ideale Struktur nimmt an, dass es zwischen Aluminiumoxid und Aluminium eine ideale glatte Grenzfläche gibt und die Rauigkeit (Inselstruktur) nur die Kontamination ausweist. Während der Modellierung des Probenaufbaus mit verschiedenen Startparametern ist nur die Kontaminationsschicht beeinflusst, weil die nicht ausreichende (nicht präzise) Information die korrelierten Fluktuationen zwischen der Kontaminationsschichtdicke und dem Bedeckungsgrad verursacht. Bei den realen Strukturen (siehe Kapitel 6), in denen an den inneren Grenzflächen die Rauigkeiten vorhanden sind, beeinflusst die Modellierung mit nicht ausreichender Information auch die Dicke der Aluminiumoxid. .

Deshalb kann man vermuten, dass sich die konstante Dicke von Al_2O_3 bei der dargestellten Modellrechnungen in Abbildung 5.2 für verschiedene Startangaben mit dem Fehlen der Rauigkeiten an den $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ Grenzflächen erklären lässt.

Die Dicke der Kontamination ändert sich im Bereich von 0,4 nm bis 1,4 nm mit der Änderung des Bedeckungsgrades von 0,8 bis 0,4. Gleichzeitig sichtbar sind Abweichungen der Menge von Sauerstoff in der Kontaminationsschicht, und anstatt 14% bringen sie von 10 bis 15% heraus. Damit man der Zahl der freien Parameter begrenzt, wurde das Verhältnis zwischen C:O in der Hydrochinon festgehalten, aber es bringt keine Verbesserung des Ergebnissen heraus, und sowohl die Dicke der äußeren Schicht als auch der Bedeckungsgrad ergaben das gleiche Verhalten wie bei der Simulationen ohne Fixierung der Stöchiometrie

5.2 Der Fehler wegen der Anwendung verschiedener Verbindungen in der Kontamination

Man untersucht Proben mit den XPS- ARXPS– Verfahren, die nach der Herstellung während des Transports zum XPS- Spektrometer an der Luft waren oder in Folge der Absorption der Restgase in der Kammer, dabei kann man immer die Kontamination an der Oberfläche finden. Der Kohlenstoff ist das häufigste Element, das in der Kontaminationsschicht nachgewiesen wird. Die C1s Photoelektronen enthalten eine Information, die nicht nur von der Bindungen C-C und C-H stammen ($285,0 \pm 0,2$ eV [Bri_3]), sondern auch von der $-\text{C}_x\text{O}_y$ Bindungen, deren Energie bei der höheren Bindungsenergie im Bereich 286,5-289,5 eV [Bri_3] liegt und die man verschiedenen organischen Verbindungen zuschreibt. Viele funktionelle Gruppen haben die gleiche energetische Lage der C1s Photoelektronen, und bei den Probenaufbauten, die in ihrer Struktur mehr Schichten mit Sauerstoff enthalten, ist die Identifizierung nach O1s auch aufgrund der Überdeckung der Peaks der Verbindungen der verschiedenen Schichten nicht möglich.

Im Zusammenhang damit, dass es problematisch ist, die Kontaminationsschicht richtig zu beschreiben, ist es nötig, zwei Dinge zu überprüfen: welcher Fehler eingeführt würde, wenn anstatt der Verbindung, die sich tatsächlich in der Kontamination befindet, eine andere benutzt wurde und wie der Sauerstoff aus der Kontamination die Dicke der Schicht beeinflusst, in der er auch existiert.

Zu diesem Zweck wurde eine Schichtstruktur simuliert, die in der Kontaminationsschicht den Sauerstoff hat, und zusätzlich in der nächsten Schicht befindet sich die Verbindung auch mit Sauerstoff –Aluminiumoxid auf dem Aluminium-Substrat. Als Beispielkontaminationen wurden vier Verbindungen ausgewählt, die sich mit dem verschiedenen Gehalt von Sauerstoff und mit dem mittleren Atomvolumen charakterisiert,

nämlich die Menge von Sauerstoff ändert sich von 7% (eine Mischung: Benzol und Benzaldehyd) bis 42% (Benzoessäure) und a_M^3 von 0,0120 cm³ bis 0,0093 cm³ (Tab.5.2).

Tabelle 5.3

Die Parameter kennzeichneten die Kontamination –Verbindungen, d.h. der Prozentgehalt des Elements in der Verbindung, das mittlere Volumen und berechnete Abklinglängen der Photoelektronen des Beispiel-Probenaufbaues.

Parameter Verbindung	Gehalt von Elemente		a_M^3 /cm ³	AL / nm			
	C / %	O / %		C1s	O1s	Al2p _{ox}	Al2p _{me}
BENZOL + BENZALDEHYD	93	7	0,0120	2,95	2,33	3,47	3,47
HYDROCHINON	82	18	0,0108	2,70	2,14	3,17	3,17
BEZNOL + HYDROCHINON	75	25	0,0099	2,57	2,04	3,02	3,02
BENZOESÄURE	58	42	0,0093	2,31	1,83	2,72	2,72

Der Satz der ARXPS Atomkonzentrationen wurde für die verschiedenen Parameter (Dicke der Schichten, Bedeckungsgrad) der Beispielstruktur Kontamination / Al₂O₃ / Al erzeugt, mit Berücksichtigung zweier Peaks von dem Metall und dem Oxid im Al2p Signal, im Winkelbereich von 15° bis 60° zur Oberflächennormale. Die für die Modellrechnung benötigten Parameter stehen in der Tabelle 5.1 für Aluminiumoxide und Aluminium. Die Werte der Abklinglänge und des mittleren Atomvolumens in der entsprechenden Kontamination sind in der Tabelle 5.3 dargestellt.

Die Untersuchung des Einflusses „der schlecht ausgewählten Kontamination“ wurde gemäss dem Schema für jede Kontamination durchgeführt. Der erste Schritt ist immer die Simulation von AC mit einer bestimmten Verbindung aus der Tabelle 5.3 als die Kontamination und das Anbringen in der ARXPS- Modellrechnung, in der anstatt der Kontamination, die in der Simulation benutzt wurde, sich eine andere befindet, zusammen mit den Parametern, die sie beschreiben (a_M^3 , AL, Stöchiometrie).

Wenn man das Modell mit verschiedenen Startparametern in Gang setzt, kann man für alle simulierten Idealstrukturen mit verschiedenen Dicken der Schichten und dem Bedeckungsgrad das gleiche Verhalten beobachten und die gemeinsamen Folgerungen ziehen.

Benutzt man verschiedene Startparameter, strebt jede Modellrechnung nach derselben Lösung, wobei man immer beobachten kann, dass die Benutzung einer anderen Verbindung als der, mit der die Simulation durchgeführt wurde, nur zur Änderungen der Dicke der Kontaminationsschicht führt, der Bedeckungsgrad und die Dicke der Aluminiumoxidschicht bleiben unverändert. Unbeeinflusst ist auch die Stöchiometrie zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff in der Kontamination, d.h. dass

unterschiedliche Startangaben für Stöchiometrie immer das richtige C zu O Verhältnis geben.

Nach vielen Versuchen der Berechnungen der Modellrechnung mit unterschiedlichen Verbindungen aus Tabelle 5.3 anstatt „die richtige“ kann man nicht prozentual bestimmen, wie groß sind die Änderungen der Dicke der Kontaminationsschicht sind, weil die Größe der Abweichung mit der Dicke der benutzten Kontamination und dem Bedeckungsgrad der Oberfläche verbunden ist. Man kann nur feststellen, dass für die Kontaminationen, deren mittlere Volumina größer sind als diese im simulierten Fall, die Dicken überschätzt und für Verbindungen mit kleineren Volumina unterschätzt sind.

5.3 Die Rauhigkeit des Probenaufbaus

Aus der Literatur [Gun_75, Fad_38] ist bekannt, dass die Rauhigkeit einen bedeutenden Einfluss auf die berechneten Daten mit der Modellrechnung hat, und sie kann die Werte der Dicken der Schichten zu hoch ansetzen.

Modelle der Rauhigkeiten wurden zur ARXPS-Modellrechnung eingeführt, um zu überprüfen, welche Konsequenzen (Änderung der Schichtdicken, die Stöchiometrie oder der Bedeckungsgrad) damit verbunden sind. Es wurden zwei Arten der Rauhigkeit betrachtet: die äußere (Abb.5.3) und innere an den Grenzflächen (Abb.5.4).

In diesem Kapitel wird die Frage beantwortet, was passiert, wenn die simulierten Atomkonzentrationen für die Schichtstruktur mit bestimmter komplizierter Morphologie (Rauhigkeit) der Oberfläche in einem Modell mit einfachster Oberflächenstruktur betrachtet wird. Das entspricht der Situation, was die Modellierung mit einfachem Modell für die reale Probe, die die Rauhigkeiten enthält, ergibt.

Die Probe mit der komplizierten äußeren Topographie wurde mit dem Modell (Abb.5.3.a) simuliert, in dem sich in der Kontaminationsschicht zusätzlich die Inseln von Aluminiumoxid befinden. Mit gegebenen Dicken der Schichten, dem Anteil von Al_2O_3 -Inseln in der Deckschicht (Bedeckungsgrad) wurden bei dem bestimmten Satz der Winkel die Atomkonzentrationen berechnet, die als Ausgangs-Atomkonzentrationen zur Modellierung mit einfachsten Probenaufbauten betrachtet wurden (Abb.5.3.b,c). Wie im Kap.5.1-5.2 wurde in der Kontaminationsschicht der Sauerstoff berücksichtigt und das Aluminiumsignal wurde als zwei getränkte Intensitäten aus dem Al-Substrat und Al_2O_3 -Schicht betrachtet. Bei der Untersuchung der Einflüsse der Rauhigkeiten wurde angenommen, dass die Abschattungs-Effekte werden nicht berücksichtigt. Diese Nebenbedingung ist jedoch damals gültig wenn Rauheits- "Inseln" sehr viel größer als die Dicken sind.

Die genaue Analyse der Abhängigkeit der Parameter voneinander verlangt jedoch die Durchführung von 72000 Simulationen mit der Berücksichtigung von: 9 Werte vom Bedeckungsgrad im Bereich 0,1 bis 1; 20 Werte von der Dicke der Deckschicht (Bereich z.B. 0,1- 2 nm); 20 Werte der Dicke von den Aluminiumoxidinseln in der Deckschicht und 20 Werte der Al_2O_3 -Schicht. Weil es nicht möglich ist, solche Menge der Simulationen durchzuführen, wurden sie in dieser Weise gruppiert, um die Trends der Abweichungen bei der Änderung der Parameter in bestimmten Bereichen zu untersuchen.

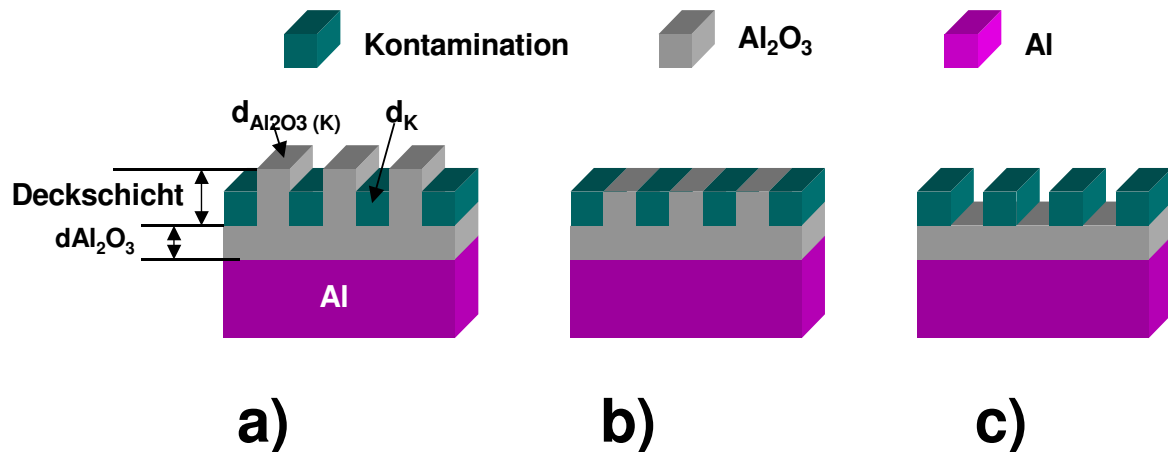


Abbildung 5.3

Die vorgestellten Modelle zur Untersuchung der äußeren Rauigkeit der Probe:

- a) Höhe der Inseln des Aluminiumoxids in der Kontamination ist größer oder kleiner als die Dicke der Deckschicht
- b) Inseln der Kontamination und der Aluminiumoxidschicht sind gleich
- c) Standardmodell ohne Rauigkeit

Zuerst wurde untersucht, was die Modellierungen mit den Modellen 5.3.b und 5.3.c ergeben, wenn die ideale Struktur in der Deckschicht den unterschiedlichen Anteil von der Kontamination (Bedeckungsgrad der Kontamination F_K) und Al_2O_3 (Bedeckungsgrad des Aluminiumoxides $F_{\text{Al}_2\text{O}_3(K)}$) enthält. Die Summe des Bedeckungsgrades ist immer gleich eins ($F_K + F_{\text{Al}_2\text{O}_3(K)} = 1$).

Die Atomkonzentrationen der idealen Schichtstruktur wurden für verschiedene Anteile der Kontamination zu Al_2O_3 simuliert, aber immer mit derselben Dicke der Aluminiumoxidschicht. Die erhaltenen ACs wurden im nächsten Schritt im Modell b und c (Abb. 5.3) als die „experimentellen“ ACs betrachtet. Führt man die Modellierung mit Strukturen b und c durch, ist zu beobachten, dass eine Lösung nur für das Modell c möglich ist. Das Modell b zeigt eine Instabilität an, und mit unterschiedlichen Startbedingungen kann man verschiedene Ergebnisse erlangen, die eine gute Anpassung zwischen experimentellen und berechneten Atomkonzentrationen ausweisen. Der Grund dafür liegt in der Spektralinformation, die zu knapp ist, um sie mit dem komplizierteren Modell (Abb. 5.3.b) zu betrachten. Gleichzeitig erhöht sich die Anzahl der Freiheitsgrade pro Element.

Im Fall des Modells c bleiben die berechneten Dicken der Kontaminations-Inseln in der Deckschicht und der Bedeckungsgrad der Kontamination (F_K) (sie sind gleich den Werten der idealen Struktur) unverändert, und nur die berechneten Dicken der Al_2O_3 ergeben die anderen Werte. Die Ergebnisse der Modellierung zeigen immer größere Dicken der Aluminiumoxidschicht (Tab.5.4) als die, mit denen der ideale Probenaufbau simuliert wurde.

Tabelle 5.4

Die Ergebnisse der Modellierung mit den Atomkonzentrationen der idealen Struktur in Abhängigkeit von dem Bedeckungsgrad der Kontamination in der idealen Struktur

		Parameter der idealen Struktur Modell 5.3.a			Resultate der Modellierung		
					Modell 5.3.c		
Deckschicht	d _K /nm	0,5			0,5		
	F _K	0,2	0,5	0,7	0,2	0,5	0,7
	d _{Al2O3 (K)} /nm	1,0			-		
	F _{Al2O3 (K)}	0,8	0,5	0,3	-	-	-
dAl ₂ O ₃ /nm		1,0			1,8	1,5	1,3
		1,5			2,3	2,0	1,8
		2,0			2,8	2,5	2,3
		Simulierte dAl₂O₃ /nm			Abweichung (Δ) von dem simulierten Wert des Al₂O₃		
		1,0			0,8	0,5	0,3
		1,5					
		2,0					

Das zweite Verhalten, das zu beobachten ist, verbindet die Größe des Werts des Bedeckungsgrades der idealen Struktur (Anteil der Kontamination) mit den berechneten Werten der Al_2O_3 -Schichtdicke im Modell c. Je größer der Bedeckungsgrad (F_K) mit der simulierten Kontamination, desto kleiner die Abweichung zwischen der idealen und berechneten Dicke der Aluminiumoxidschicht (Tab.5.4), wobei die Größe der Abweichung charakteristisch für den Bedeckungsgrad (für $F_K=0,2$ ist $\Delta=0,8$, $F_K=0,5$ ist $\Delta=0,5$, $F_K=0,7$ ist $\Delta=0,3$) ist. Die Dicke des Aluminiumoxids in der idealen Struktur beeinflusst nicht direkt die Ergebnisse der Modellierung mit dem Modell 5.3.c. Von dem Wert der $d\text{Al}_2\text{O}_3$ in der idealen Struktur hängt dagegen die effektive Dicke von Aluminiumoxid im Modell 5.3.b ab. Es ist zu beobachten, dass die effektive Al_2O_3 -Dicke immer größer als die Dicke von Aluminiumoxid in der Simulation ist.

Die nächste Untersuchung betrachtet den Einfluss auf die Ergebnisse der Modellierung mit dem Modell 5.3.c, wenn die Dicke der Aluminiumoxid-Inseln in der Deckschicht der idealen Struktur geändert wurde (Tab. 5.5, 5.6). Beide Tabellen zeigen

die Ergebnisse an, die bei zwei unterschiedlichen Bedeckungsgraden in der idealen Struktur erlangt wurden (Tab. 5.5– $F_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{K})}=0,8$; $F_K=0,2$ und Tab.5.6– $F_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{K})}=0,3$; $F_K=0,7$). Die Tabelle 5.5 zeigt den Fall, in dem die Rauigkeit groß ist (viel Aluminiumoxid in der Kontamination). Die Tabelle 5.6 ergibt die Ergebnisse für die Modelle, in der die vorhandene Rauigkeit gering ist.

Tabelle 5.5

Die Ergebnisse der Modellierung mit den Atomkonzentrationen der idealen Struktur in Abhängigkeit von der Dicke der Aluminiumoxid-Inseln in der Deckschicht der idealen Struktur beim Bedeckungsgrad $F_K=0,2$

		Parameter der idealen Struktur Modell 5.3.a			Resultate der Modellierung		
					Modell 5.3.c		
Deckschicht	d _K /nm	0,5			0,5		
	F _K	<u>0,2</u>			0,2		
	d _{Al2O3 (K)} /nm	0,2	0,7	1,2	-		
	F _{Al2O3 (K)}	0,8			-		
dAl ₂ O ₃ /nm		1,0			1,2	1,6	1,9
		1,5			1,7	2,1	2,4
		2,0			2,2	2,6	2,9
		Simulierte dAl ₂ O ₃ /nm			Abweichung (Δ) von dem simulierten Wert des Al ₂ O ₃		
		1,0			0,2	0,6	0,9
		1,5					
		2,0					

Analysiert man die Resultate (Tab. 5.5, 5.6), kann man beobachten, dass der Wert der modellierten Aluminiumoxidschicht mit dem Modell 5.3.c von der Höhe der Al_2O_3 -Inseln in der idealen Struktur abhängt. Je größer die Höhe der Aluminiumoxidsinseln bei jedem Bedeckungsgrad in der idealen Struktur ist, desto größer ist die Dicke der Aluminiumoxidschicht im Modell 5.3.c im Vergleich zum Wert, mit dem die ideale Struktur simuliert wurde. Es ist auch eine Korrelation zu beobachten: je dicker die Inseln von Aluminiumoxid in der Deckschicht im Verhältnis zum Bedeckungsgrad im simulierten Fall sind, desto größer ist der Unterschied zwischen der simulierten und modellierten Dicke von Al_2O_3 . Darüber hinaus ist festzustellen, dass die Aluminiumoxiddicke im Modell 5.3.c die Abweichung von der Dicke der simulierten Aluminiumoxidschicht anzeigt, deren Größe sowohl von dem Bedeckungsgrad als auch von der Dicke der Al_2O_3 -Inseln in der Deckschicht der idealen Struktur abhängt. Die effektive Dicke von Al_2O_3 bei der Modellierung in beiden Fällen (Tab. 5.5 und 5.6) ergibt die Abhängigkeit von der Größe

des Aluminiumoxids in der idealen Struktur. Die effektive Aluminiumoxiddicke ist immer größer als $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

Tabelle 5.6

Die Ergebnisse der Modellierung mit den Atomkonzentrationen der idealen Struktur in Abhängigkeit von der Dicke der Aluminiumoxid-Inseln in der Deckschicht der idealen Struktur beim Bedeckungsgrad $F_K=0,7$

		Parameter der idealen Struktur Modell 5.3.a			Resultate der Modellierung		
					Modell 5.3.c		
Deckschicht	d _K /nm	0,5			0,5		
	F _K	<u>0,7</u>			0,7		
	d _{Al2O3 (K)} /nm	0,2	0,7	1,2	-		
	F _{Al2O3 (K)}	0,3			-		
dAl ₂ O ₃ /nm		1,0			1,1	1,2	1,3
		1,5			1,6	1,7	1,8
		2,0			2,1	2,2	2,3
		Simulierte dAl ₂ O ₃ /nm			Abweichung (Δ) von dem simulierten Wert des Al ₂ O ₃		
		1,0			0,1	0,2	0,3
		1,5					
		2,0					

Nach der Untersuchung der Strukturen mit der Rauigkeit nur an der Oberfläche wurden im simulierten Modell zusätzlich die Rauigkeiten an den Grenzflächen eingeführt (Abb.5.4.a,b). Im Modell a wurde die Rauigkeit in der Aluminiumoxidschicht als Al-Inseln eingesetzt, die dieselbe Dicke wie Al_2O_3 haben. Modell b enthält die Rauigkeit in Form der getrennten Al- und Al_2O_3 -Inseln- Mischschicht. Bei dem Modell b kann sowohl die Höhe der Rauigkeit als auch der Anteil der Al- und Al_2O_3 -Inseln geändert werden, um die ACs zu simulieren.

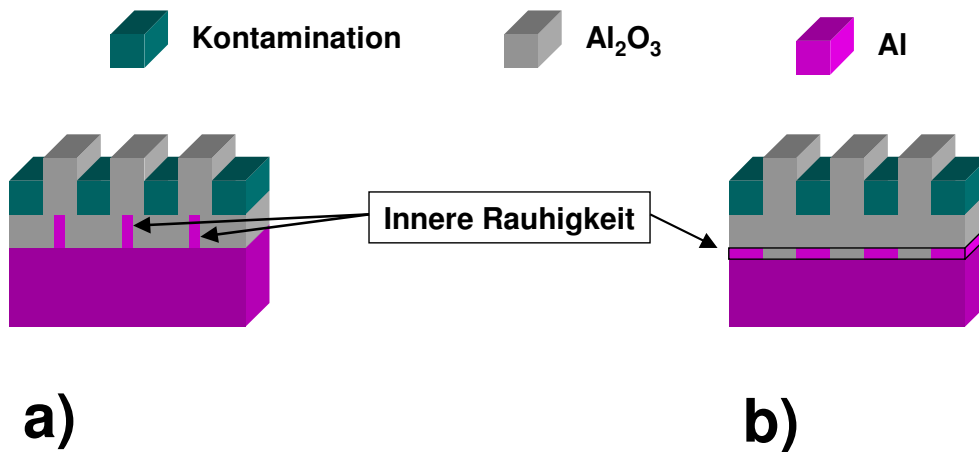


Abbildung 5.4

Die vorgestellten Modelle mit der inneren Rauigkeit an den Grenzfläche:

- a) Die Aluminiumoxidschicht enthält die Al-Inseln mit der gleichen Dicke
- b) Zwischen dem Aluminiumsubstrat und der Al_2O_3 -Schicht befindet sich die Inseln - Mischschicht der beiden Verbindungen

Die Simulationen wurden ähnlich dem Fall mit der äußeren Rauigkeit durchgeführt. Im ersten Schritt wurden die Atomkonzentrationen mit dem Modell a) (Abb.5.4.a) und Modell b) (Abb.5.4.b) für bestimmte Parameter simuliert. In nächsten Schritt wurden die simulierten ACs als die experimentellen ACs im Modell ohne innere Rauigkeit (Abb.5.3,c) eingesetzt. Ziel dabei ist wieder die Untersuchung des Einflusses der Rauigkeit an den Grenzflächen, wenn sie nicht im Modell berücksichtigt sind.

Mit dem Modell 5.4.a wurden die verschiedenen Rauigkeiten durch die Änderung des Anteils von Al-Inseln (F_{in}) in der Aluminiumoxidschicht simuliert.

Die Modellierung mit verschiedenen Werten von F_{in} zeigte schon bei sehr kleinem inneren Rauigkeiten ($F_{\text{in}}=0,01-0,1$) die Unmöglichkeit des Findens der Lösung mit Modell 5.3.c. Die Anpassung zwischen generierten im Modell 5.4.a und berechneten Atomkonzentrationen im Modell 5.3.c ist sehr schlecht und verschlechtert sich mit dem Anstieg der Rauigkeit. Zusammenfassend: das Modell 5.4.a ist nicht geeignet zur Simulation der inneren Rauigkeiten, weil die Modellierung mit den simulierten ACs zu keiner Lösung des Modells 5.3.c führt. Also lassen sich auch die Rauigkeiten dieser Art nicht berechnen.

Eine andere Situation ist für die Modellierung mit den ACs zu beobachten, die mit dem Modell 5.4.b simuliert wurden. Um den Einfluss der inneren Rauigkeiten zu untersuchen, wurden die unterschiedlichen Fälle mit dem Modell 5.4.b simuliert, in dem die Höhe der rauhen Schicht und der Anteil von Al- und Al_2O_3 -Inseln geändert wurde.

Die Modellierung mit dem Modell 5.3.c ergibt für ACs aus den verschiedenen simulierten Fällen immer das gleiche Verhalten. Immer ist zu beobachten, dass die berechnete Dicke von Al_2O_3 größer ist als die, die in der Simulation angenommen wurde. Jedoch kann man nicht bestimmen, wie groß die Abweichungen zwischen simulierter (im

Modell 5.4.b) und berechneter (5.3.c) Dicke von Al_2O_3 auftreten. Die Ursache dazu liegt in der Anzahl der Parameter in der Simulation, die die Ergebnisse der Modellierung beeinflusst. Die Anstieg der berechneten Aluminiumoxiddicke im Vergleich zur Simulation ist abhängig von dem Anteil ($F_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{K})}$, F_{in}) und der Dicke des Aluminiumoxids sowohl in der Kontamination als auch in der Schicht (die innere Rauigkeit darstellt).

Bezieht man die Ergebnisse mit den eingeführten Rauigkeiten an der Oberfläche und an den Grenzflächen auf die realen Strukturen, kann man feststellen, dass die Untersuchung direkt mit der ARXPS –Modellrechnung 5.4.a,b der realen Strukturen mit den Rauigkeiten an den Grenzflächen und zusätzlich an der Oberfläche nicht möglich ist wegen der Instabilität der Lösung infolge der Erhöhung der Zahl der Freiheitsgrade pro Element. Bei gegebenen Voraussetzungen, die Bereich der Analyse begrenzen, sollte die Berechnung der effektiven Dicke des Aluminiumoxids nur bei äußeren Rauigkeit gelingen.

5.4 Der Einfluss der Ungenauigkeiten des Messwinkels

Führt man die Winkelaufgelösten –XPS –Experimente mit unserem Messgerät durch, muss die Probe während der Messung der einzelnen Winkel gemäß dem Analysator gekippt werden. Das Kippen führt man mit eine Einrichtung aus, die automatisch die Winkel mit einer Genauigkeit $\pm 2^\circ$ einstellt. Der Messfehler kann so zu Änderungen in der Quantifikation der ARXPS -Daten führen. Um das zu untersuchen, wurde das Modell Kontamination/ Al_2O_3 /Al (Abb.5.4.c) benutzt. Die Atomkonzentrationen wurden für vier Fälle des Bedeckungsgrades $F=0,2$; $0,5$; $0,7$ und 1 generiert, wobei man bei jedem Bedeckungsgrad vier Sätze der Dicken (Tab.5.7) untersucht.

Tabelle 5.7

Der Satz der Parameter bei der Simulation der Einflüsse der Messwinkelgenauigkeit

Bedeckungsgrad Dicken / nm				
	0,2	0,5	0,7	1,0
d_{Kont}	0,5	0,5	3,0	3,0
$d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	1,0	3,0	1,0	3,0

Die Simulation der Abweichungen des Winkels wurde folgendermaßen durchgeführt: Es wurde angenommen, dass die ARXPS -Messung bei einem bestimmten Satz der Winkel (Tab.5.8,-) für die Probe mit den obengenannten Parametern durchgeführt wird. Jedoch tritt während des Experiments eine Abweichung der Winkel auf,

die als vier unterschiedliche Fälle (Tab.5.8,b,c,d,e) betrachtet wurde. Im Fall a und d sind die Winkel abweichend entsprechend um -2° und $+2^\circ$, Fall b und c enthält die Winkel mit Abweichungen der zwei Arten -2° und $+2^\circ$. Um solche Situation zu simulieren, wurden als erster Schritt mit der Modellrechnung die Atomkonzentrationen bei dem Satz der Winkel (Tab.5.8,b,c,d,e) mit den Abweichungen berechnet. Als nächstes benutzt man dasselbe Modell und die berechneten Atomkonzentrationen, aber mit dem „richtigen“ Satz der Winkel wurde überprüft, was für ein Fehler dadurch eingeführt wurde. Das Kriterium der Lösung war (genau wie bei den anderen Simulationen) die Wiederholbarkeit der Ergebnisse, für verschiedene Startbedingungen.

Tabelle 5.8

Der Satz der Winkel bei der Simulation der Einflüsse der Messwinkelgenauigkeit zur Oberflächennormale.

-	a.	b.	c.	d.
15	13	13	17	17
25	23	27	23	27
35	33	33	37	37
45	43	47	43	47
60	58	58	62	62

Analysiert man die Zusammenstellung der Ergebnisse der Simulationen, kann man vergleichbares Verhalten zwischen den Modellen mit verschiedenen Simulationsangaben beobachten, in Abhängigkeit davon, welche Parameter im Betracht gezogen werden. Zuerst muss man das Verhalten der Modelle bezüglich des Wertes des Bedeckungsgrades betrachten, für den die Atomkonzentrationen simuliert werden. Nutzt man die erworbenen Erfahrungen in der Durchführung der Simulationen aus und zitiert direkt die Ergebnisse aus der Modellierung des Einflusses der Messwinkelgenauigkeiten, kann man feststellen, dass die Strukturen, die den kleinen Bedeckungsgrad haben (bei 0,2), nicht reproduzierbar sind. In der Praxis bedeutet das, dass die Modellrechnungen mit verschiedenen Startangaben unterschiedliche Ergebnisse geben, die voneinander weit weg liegen, aber sich gleichzeitig alle mit der guten Anpassung zwischen modellierten und berechneten Atomkonzentrationen charakterisieren. Die Modelle mit den Bedeckungsgraden größer als 0,5 sind immer stabil.

Als nächstes ist das vergleichbare Verhalten betreffs der Simulationen, die mit denselben Dicken der Kontaminationsschicht innerhalb des unterschiedlichen Bedeckungsgrads (ohne 0,2) durchgeführt werden, zu erkennen.

Erwägt man als ersten Fall die Modelle mit der Deckschichtdicke gleich 0,5 nm und der Aluminiumoxidschicht gleich 0,5 und 3 nm, sieht man bei verschiedenen Sätzen der abweichenden Winkel die gleiche Tendenz (Abb.5.5). Die Dicke der Al_2O_3 -Schicht

bleibt bei der dicken Deckschicht unveränderlich, und nur die Dicke der Deckschicht und der Bedeckungsgrad sind beeinflusst, wobei die Größe der Abweichung von dem Satz der Winkel ab hängt.

Für die Modellrechnungen mit den Winkeln (zur Oberflächennormale), wo alle (Tab.5.8.a) und die Mehrheit (Tab.5.8.b) der Winkel zusätzlich um -2° gekippt sind, beobachtet man den Anstieg der Dicke der Kontaminationsschicht gleichzeitig mit der Senkung des Bedeckungsgrades der Probe. Die andere Situation ist für die modellierten Strukturen mit den gekippten Winkeln in der entgegengesetzten Richtung um $+2^\circ$ (Tab.5.8.c,d). Hier ist die Dicke der Deckschicht kleiner im Vergleich zum simulierten Fall (Tab.5.8.-), und der Bedeckungsgrad wird größer. Aufgrund der Untersuchungen kann man feststellen, dass zwischen dem Bedeckungsgrad und der Dicke der Deckschicht die Korrelation existiert, deren Größe im Fall der Untersuchung der Messwinkelungenauigkeiten von dem Satz der abweichenden Winkel abhängt.

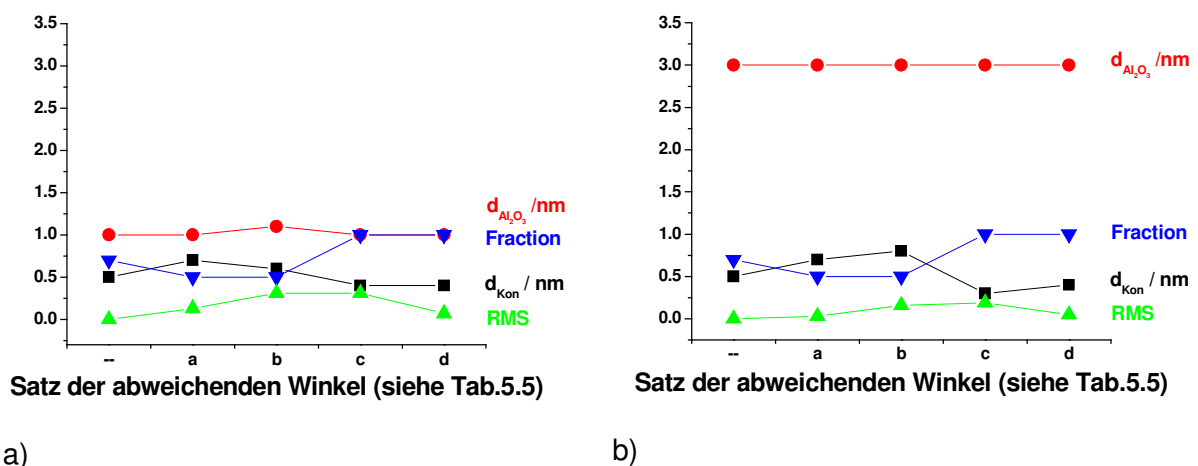


Abbildung 5.5

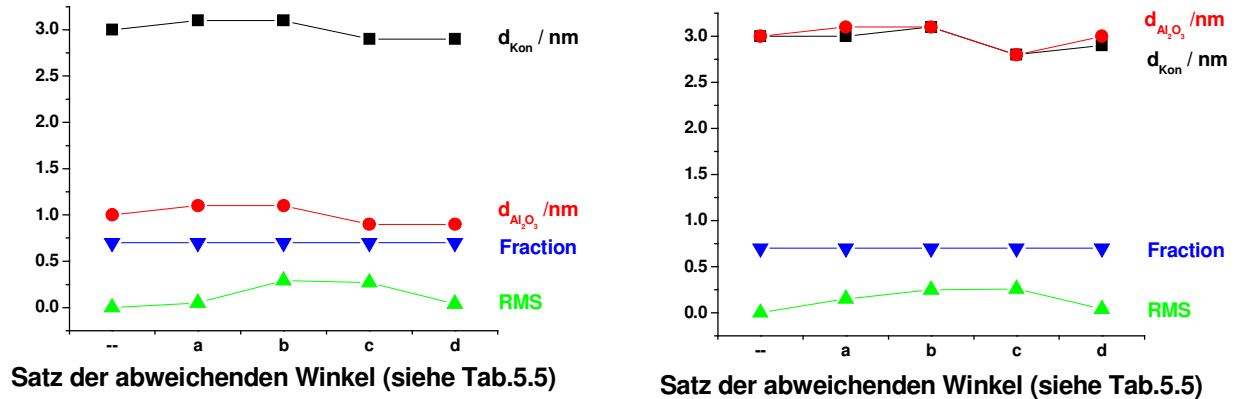
Die Ergebnisse aus der Simulation der Strukturen mit unterschiedlichen Winkeln bei dem Bedeckungsgrad 0,7:

- a) Dicke der Deckschicht 0,5 nm, Dicke der $Al_2O_3 = 1nm$
- b) Dicke der Deckschicht 0,5 nm, Dicke der $Al_2O_3 = 3nm$

Der Grund solchen Verhaltens liegt in der Tiefe, aus der die Photoelektronen bei bestimmten Winkeln herausgehen. In den untersuchten Strukturen mit den simulierten Winkeln zur Oberflächennormale kleiner als tatsächlich überwinden die Photoelektronen einen kürzeren Weg zur Oberfläche als die, die bei größeren Winkeln gemessen werden. Infolge der dünneren Deckschicht tritt in Fällen a und b (Tab.5.8) die Übertragung der Information zwischen der Dicke der Deckschicht und dem Bedeckungsgrad auf, dann erhält man eine größere Dicke der Kontaminationsschicht und einen kleineren Bedeckungsgrad. In den Strukturen, die bei größeren Winkeln simuliert wurden

(Tab.5.8.c,d), durchlaufen die Photoelektronen einen längeren Weg. In diesem Fall „sieht“ die Simulation den größeren Bedeckungsgrad mit verkleinerter Dicke der Deckschicht.

Bei den Strukturen mit der dicken Deckschicht (Abb.5.6) tritt nicht solche Korrelation wie bei dünnerer Kontamination auf .



a)

b)

Abbildung 5.6

Die Ergebnisse aus der Simulation der Strukturen mit unterschiedlichen Winkeln bei dem Bedeckungsgrad 0,7:

a) Dicke der Deckschicht 3 nm, Dicke der Al₂O₃ = 1 nm

b) Dicke der Deckschicht 3 nm, Dicke der Al₂O₃ = 3 nm

In diesem Fall ist der Bedeckungsgrad unabhängig von der Abweichung des Messwinkels, und es fehlt die Korrelation zwischen dem Bedeckungsgrad und der Dicke der Deckschicht. Die Dicke der Kontamination zeigt die Änderungen, und ihr Verhalten ist vergleichbar mit dem bei der dünnen Kontamination, aber sie sind nicht so stark abweichend. Im Gegensatz zu früheren Simulationen (Abb.5.5) bleibt der Bedeckungsgrad unbeeinflusst, aber die Dicken der Aluminiumoxidschicht wurden geändert. Die Tendenz der Abweichungen sieht ähnlich der Tendenz bei der Deckschichtdicke aus, d.h. die Dicke der Al₂O₃ steigt bei den Änderungen um -2° und nimmt bei den abweichenden Winkeln um $+2^\circ$ ab.

Kapitel 6.

Proben mit Al_2O_3 Barriere

In letzter Zeit begegnet man in der Literatur sehr häufig die Probleme von Schicht-Strukturen, die als *tunneling magnetoresistive junction* (TMR) [Sch_89, Kyu_90, Tsy_94] gekannt sind. Die TMR-Strukturen bestehen aus zwei ferromagnetischen Elektroden (FM), voneinander getrennt durch eine Isolator –Schicht. Sie haben bereits praktische Anwendung z.B. in den Speichern als *magnetic random access memory* (MRAM) oder in den magnetischen Sensoren [Dau_91, Gal_92, Ton_93].

Als Standard-Materialien als FM benutzt man Co, Fe, CoFe, Ta und für Isolator z.B. Al_2O_3 , MgO, Ta_2O_5 . In Rücksicht darauf, dass dünne Al_2O_3 Filme sich durch gute Eigenschaften auszeichnen bei richtigen Stöchiometrie [Dör_85], gehört das Aluminiumoxid zu Materialien, die am häufigsten als Barriere zwischen FMs benutzt werden.

Eigenschaften der TMR-Elemente hängen von der Qualität der Oxidschicht ab. Sehr wichtig ist, dass Al (der Ausgangsstoff für Al_2O_3) voll oxidiert wird und die Dicke des Aluminiumoxids so dünn wie möglich sein muss. Die FM -Schicht unter dem Isolator darf nicht oxidiert sein [Sch_95].

Um Aluminiumoxid zu bekommen, kann Aluminium in verschiedenen Arten oxidiert werden, durch: die thermische Oxidation [Jeu_96], die *Chemical Vapor Deposition* (CVD) Methode [Wan_97], die natürliche Oxidation bei Raumtemperatur [Shi_98], oder die Plasma -Oxidation mit *Electron Cyclotron Resonance* (ECR), wo Plasma durch Mikrowellen angeregt [Wei_99, Roo_100, Gil_101] wird.

In diesem Kapitel ist das Ziel die Untersuchungen von Strukturen aus Aluminiumoxid (Kapitel 6.1) und Al_2O_3 , bedeckt mit einer Co-FM-Schicht (Kapitel 6.2) die mit der ECR-Methode als Serien in Abhängigkeit von der Zeit der Oxidation und der Dicke des Aluminiums hergestellt wurden.

Führt man die Analyse der oben aufgezählten Serien durch, strebt man nach der Beantwortung der Fragen:

- In welcher Zeit der Oxidation des Aluminiums oxidiert es vollständig und oxidiert nicht eine unten liegende Schicht
- Welche Dicke des Aluminiums ergibt eine dünne Barriere, aber dick genug, um eine Schicht unter der Al_2O_3 gegen Oxidation zu schützen.

6.1 SYSTEME MIT Al_2O_3 / Al

Zwei Al-Schichten (Tab.6.1), von jeweils 20 nm Dicke auf SiO_2 , wurden auf natürliche Weise oxidiert. Die ARXPS–Untersuchungen wurden nach der Herstellung (1_nat_a, 2_nat) durchgeführt, und zusätzlich wurde die erste Probe noch einmal ein halbes Jahr nach der Erzeugung (1_nat_b) gemessen, um zu überprüfen, ob sich während des Aufenthalts der Probe an der Luft die Oxidation fortsetzt. Die erste Probe wurde bis zum Winkel von 80° zur Oberflächennormale untersucht, um die Information aus der Oberfläche von der Probe zu bekommen. Die Messungen wurden mit der Passenergie 47 eV durchgeführt, und die Skala der Bindungsenergie des Spektrometers wurde bezüglich des $\text{Au}4f^{7/2}$ Peaks (84,0 eV) einer Gold-Probe festgelegt.

Tabelle 6.1

Die experimentellen Bedingungen der ARXPS- Untersuchungen für die naturellen oxidierten Proben

Bedingungen Proben	Bezeichnung	Zeit der Untersuchung	Quelle	Winkelbereich Zur Oberflächennormale / °				
1	1_nat_a	Nach der Herstellung	$\text{AlK}\alpha$	15	45	60	70	80
	1_nat_b	Halbes Jahr nach der Herstellung.	$\text{MgK}\alpha$	15	45	60	70	80
2	2_nat	Nach der Herstellung	$\text{MgK}\alpha$	15	35	35	45	60

6.1.1 Die ARXPS -Spektral –Information

Beide Proben $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ waren während des Transports zum Spektrometer an Luft. Infolgedessen kann man an den Oberfläche beider Proben eine Kontamination erwarten. Die ARXPS-Messungen für die C1s, O1s und Al2p Peaks wurden für beiden Serien durchgeführt. Die erlangten experimentellen Atomkonzentrationen sind Ausgangspunkt zum Aufbau der Schichtstruktur (Kapitel 5).

Man beschäftigt sich mit der naturellen Oxidation, die erste Analyse, die durchgeführt werden muss, ist die Analyse des Al2p Peaks (Abb.6.1).

In allen Spektra von Aluminium (Al2p) (Abb.6.1) sind zwei Peaks sichtbar. Der Peak bei der kleineren Bindungsenergie (BE) charakterisiert das Aluminium, das aus dem metallischen Al–Substrat stammt, und bei der höheren BE liegt der Peak aus dem oxidierten Teil von dem Aluminium. Die energetische Lage in jede Teil-Bild ist in Folge

unterschiedlichen Probenaufladung anders. Die Aufladung tritt für die nicht leitenden Proben infolge der Emission der Photoelektronen auf, und im Vergleich zu leitenden Proben ist die Energieskala der emittierten Photoelektronen in der Richtung der höheren Bindungsenergie verschoben, weil die kinetische Energie der Elektronen verringert wurde.

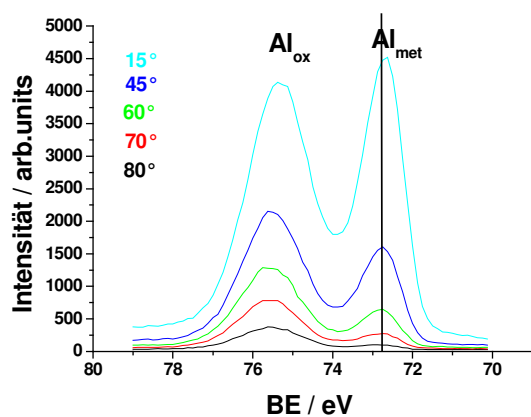
Die Aufladung wird durch eine lineare Korrektur der energetischen Skala relativ zum C1s Niveau beseitigt, dessen Energie liegt gemäß Briggs [Bri3] bei 285 eV. In diesem Kapitel wird die Probenaufladung gemäß der C1s Spektrallinien bestimmt (Abbildung 6.2) und beträgt 1_nat_a – 0,9 eV; 1_nat_6 – 1,1 eV und 2_nat – 1,5 eV. Daraus kann man die energetische Lage für den metallischen Aluminium –Peak und die chemische Verschiebung ermitteln (Tab.6.2). Nach der Identifizierung kann man feststellen, dass der Peak bei der höheren Bindungsenergie charakteristisch für Al_2O_3 ist [Do_102, Wag_103].

Wenn man die Messung 1_nat_a analysiert, kann man aufgrund der Verschiebung des Peaks bei 80° im Vergleich zu 15° die Frage stellen, ob es in der Probe eine zusätzliche Komponente Al_xO_y gibt. Zu diesem Zweck wurden die Peakfitt-Prozeduren des Al2p Signals durchgeführt, danach stellte sich heraus, dass Al2p sich mit zwei Komponenten mit dem Abstand 2,6 eV (die Aufspaltung zwischen Peaks jedes Anteils gleich 0,6 eV) anpassen lässt, die Verschiebung ist kein zusätzliches Oxid, sondern geringfügige Aufladung auf der Oberfläche.

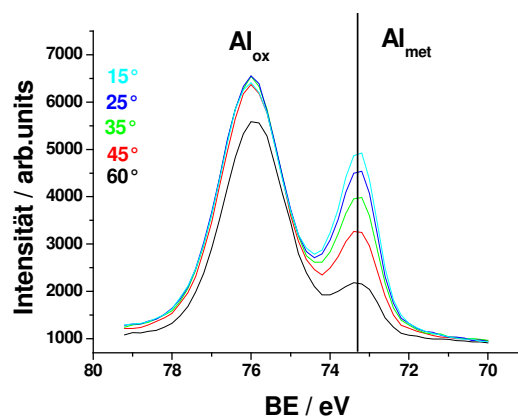
Dementsprechend müssen die Proben 1_nat und 2_nat in ihrer Struktur sowohl eine Aluminiumschicht als auch eine Aluminiumoxidschicht enthalten, deren Reihenfolge aufgrund der winkelaufgelösten Spektren bestimmt werden muss.

In den Spektren aus der Abbildung 6.1 beobachtet man das gleiche Verhalten der Al_{ox} und Al_{met} Peaks bei allen Spektren. Zieht man den streifenden Winkel in Betracht, ist Al_{ox} dominant, wobei das metallische Aluminium gering ist. Eine andere Situation ergibt sich für Winkel, bei denen die Photoelektronen aus größeren Tiefen kommen. Hier sieht man mehr von dem Al_{met} im Vergleich zum oxidierten Teil. Solche Verteilung der Information im Al2p Peak ist typisch für eine Struktur, die aus Al_2O_3 -Schicht auf dem Al-Substrat besteht.

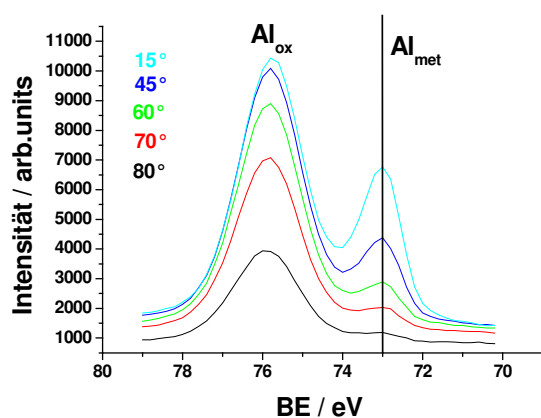
Wenn man die Messungen für dieselbe Probe nach der Herstellung (1_nat_a) und nach einem halben Jahr (1_nat_b) vergleicht, wird sichtbar, dass das Verhältnis $\text{Al}_{\text{ox}} / \text{Al}_{\text{met}}$ sechs Monate nach der Erzeugung größer ist als direkt nach der Herstellung. Der Peak vom oxidierten Aluminium steigt an, was bedeutet, dass sich während des Zeitraums zwischen Messungen 1_nat_a und 1_nat_b die Oxidation fortsetzt, und die Dicke der Aluminiumoxidschicht zunimmt.



a)



b)



c)

Abbildung 6.1

Die Spektren von Al₂p untersucht zur Oberflächennormale für die Proben:

- a) 1_nat_a –nach der Herstellung
- b) 1_nat_b –ein halbes Jahr nach der Herstellung
- c) 2_nat –nach der Herstellung

Tabelle 6.2

Die energetische Lage der gemessenen Photoelektronen in den Proben

	C1s / eV	Aufladung gemäß C1s=285 eV	Die energetische Lage nach der Berücksichtigung der Aufladung / eV				
			Zweite Komponente des C1s	O1s	Al ₂ p		
					Al _{ox}	Al _{met}	Δ
1_nat_a	285,9	0,9	289,3	531,4	74,7	71,8	2,9
1_nat_b	286,1	1,1	289,5	531,5	74,7	71,8	2,9
2_nat	286,5	1,5	289,7	531,4	74,5	71,7	2,8

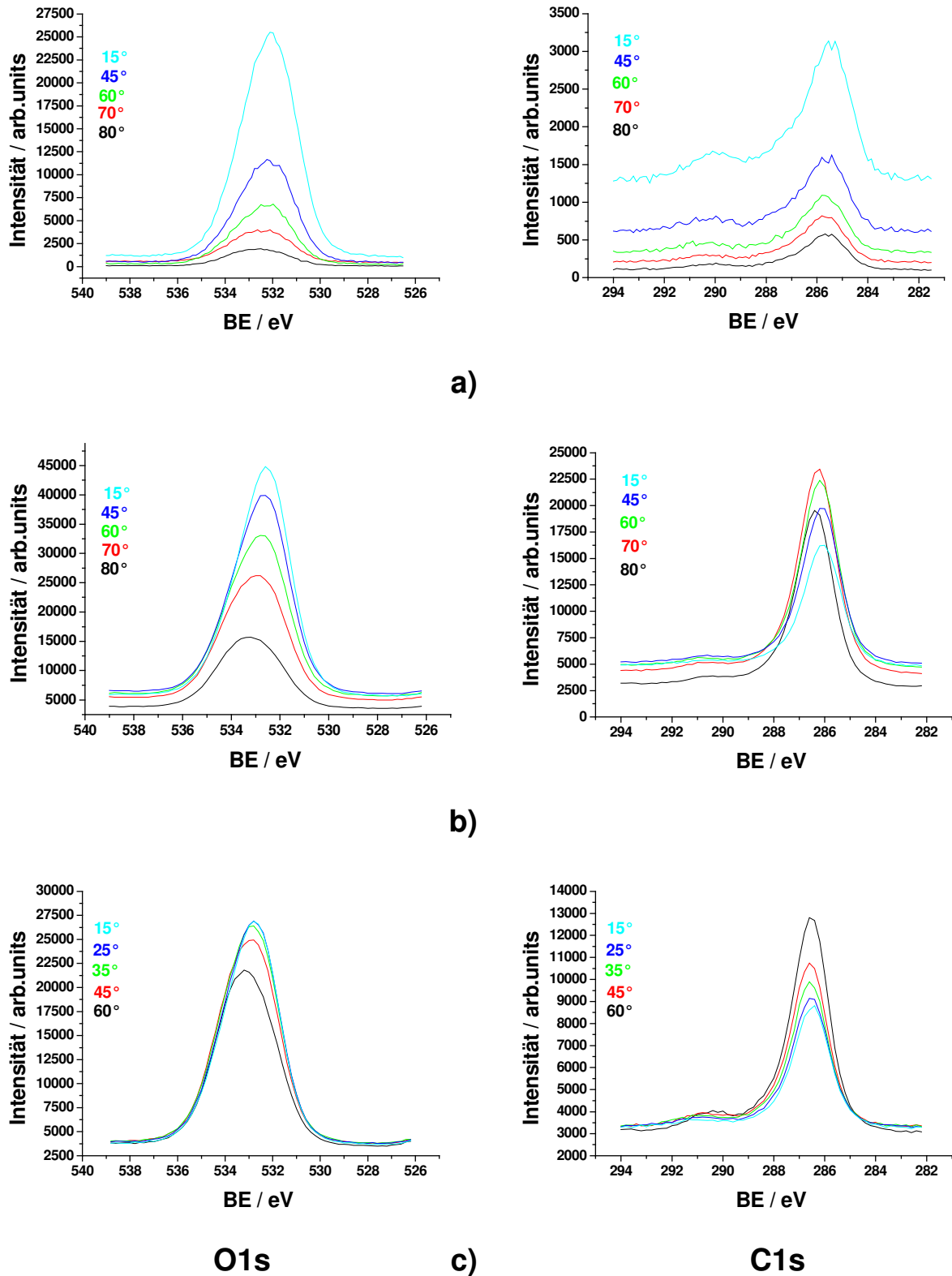


Abbildung 6.2

Die Spektren von O1s und C1s, nachgewissen zur Oberflächennormale für die Proben:

- a) 1_nat_a – nach der Herstellung
- b) 1_nat_b – ein halbes Jahr nach der Herstellung
- c) 2_nat – nach der Herstellung

Nach der Bestimmung der Hauptbestandteile des Probenaufbaus kann man an die Bestimmung der Schicht an der Oberfläche der Probe herangehen. Weil die Probe während des Transportes zur XPS- Anlage an der Luft gewesen ist, kann man als äußere Schicht eine Kohlenstoff -Kontamination erwarten, die aufgrund des $\text{C}1\text{s}$ Spektrums identifiziert werden kann (Abb.6.2). In den dargestellten $\text{C}1\text{s}$ Spektren unterscheidet man zwei Komponenten, die erste bei niedriger BE (285 eV) schreibt man der C-H Verbindungen zu, und die zweite ist die Widerspiegelung der Verbindungen C-O, C=O, -COOH usw. mit Sauerstoff (etwa 289 eV) [Bri_106, Li_104, Ohu_105].

Nach der Berücksichtigung der Probenaufladung stellte sich heraus, dass die energetische Lage der Hauptkomponenten des Peaks bei der höheren BE entsprechend 289,3 eV für die Messung 1_nat_a, 289,5 eV für 1_nat_b und 289,7 eV für die Probe 2_nat (Tab.6.2) beträgt. Aus den Literaturdaten kann man diese Bindungsenergie dem Kohlenstoffsignal aus den Verbindungen wie z.B. Karbonsäure, Hydroxide, Karbonate usw. [Li_104] zuordnen. Um sicherzugehen, dass es tatsächlich um eine organische Kontamination handelt, muss man eine Bestätigung in dem $\text{O}1\text{s}$ Spektrum finden.

Die Analyse der dargestellten Sauerstoff -Spektren (Abb.6.2) zeigt die gleiche Tendenz, d.h. die energetische Lage der streifenden Winkel (70° , 80° für 1_nat_a,b und 45° , 60° für 2_nat) ist in der Richtung der höheren BE im Vergleich zu den sonstigen Winkeln verschoben, und es ist sichtbar, dass das FWHM für die streifenden Winkel breiter ist. Das spricht dafür, dass an der Oberfläche neben dem dominanten Peak von $\text{O}1\text{s}$ aus dem Al_2O_3 (531,2 eV) [Bri_3] auch andere Komponenten existieren. Das $\text{O}1\text{s}$ Signal für die untersuchten Proben lässt sich mit drei Komponenten bei der BE 531,2eV; 532,4 eV; 533,3 eV anpassen, wobei die beiden Peaks bei der höheren Bindungsenergie den anderen Kohlenwasserstoff- Molekülen zuordnen sind.

Mit Rücksicht auf die Beschränkungen des ARXPS- Modells betreffs der Zahl der Parameter pro Element (Freiheitsgrade -Kap.2), die ermittelt werden können, ist es nicht möglich, mehrere Schichten verschiedener Kontaminationen in einer Modellierung zu berücksichtigen. Zusätzlich musste man sich wegen der Schwierigkeiten mit der Zuordnung der Fit-Komponenten zu bestimmten Verbindungen für die Auswahl einer Art Kontamination entscheiden.

Als Modellsubstanz für die Oberflächenkontamination wurden die aromatischen Verbindungen ausgewählt, die sich durch Gehalt von Sauerstoff unterscheiden. Die beobachtete Intensität der Peaks bei der höheren Energie von $\text{C}1\text{s}$ ist eindeutig mit einer größeren Menge von Sauerstoff in der Kontamination verbunden. Die Auswahl einer solchen Kontamination ist damit gerechtfertigt, dass die Dicke der Kontamination nicht das Hauptziel der Untersuchungen ist (meistens geht es um eine Schichtstruktur unter der Kontamination), und die nicht richtig ausgewählte Kontamination beeinflusst nicht die

Schichten, die unten liegen (Kap.5.4). Beeinflusst ist die Stöchiometrie von Al_2O_3 wegen der großen Menge von Sauerstoff in der Kontamination. Um den Einfluss von O zu begrenzen, wurde die Stöchiometrie zwischen Al und O im Aluminiumoxid festgehalten (siehe Kap.6.1.2.1). Die Kontaminationen, die die bestimmten Messungen charakterisieren, werden in den Kapiteln 6.1 beschrieben.

6.1.2 ARXPS –Modellrechnung

Man verwendet die Informationen aus der Analyse der experimentellen ARXPS - Spektren über die Struktur des Probenaufbaus und nimmt die berechneten Atomkonzentrationen aufgrund der gemessenen Spektren aus der MultiPak Software [PHI_73] (Kap.4.2.3.), dann kann man an die Quantifizierung der Daten herangehen.

6.1.2.1 Parameter

Die Proben 1_nat_a,b und 2_nat bestehen aus der Kontamination (Deckschicht) / Al_2O_3 / Al, und das Ziel der Modellrechnung ist die Berechnung der Dicken der Kontamination- und Aluminiumoxidschicht, der Stöchiometrie zwischen C:O in der Deckschicht und des Bedeckungsgrades der Oberfläche.

Während der Modellierung stellte sich heraus, dass die Menge von Sauerstoff an der Oberfläche die Stöchiometrie in Al_2O_3 beeinflusst. Die Ursache dafür liegt in der Kontamination. Weil die Verbindung, die die Kontamination repräsentiert, keine tatsächliche Situation beschreibt, tritt ein Problem mit der Anpassung des O1s- Signals auf, und die Stöchiometrie in der Al_2O_3 wurde falsch berechnet (zu viel Sauerstoff). Deshalb wurde für die Aluminiumoxidprobe eine Referenz -Messung durchgeführt zum Zweck der Bestimmung der richtigen Stöchiometrie. Zur Referenzuntersuchung nahm man den Saphir-Kristall, dessen Oberfläche durch den Ar^+ -Beschuss mit der Energie 3,5 keV gereinigt wurde. Nach der Entfernung der ganzen Kontamination maß man die Probe mit ARXPS, und mit der Modellrechnung wurde die Stöchiometrie $\text{Al/O} = 0,62$ bestimmt.

Die Randbedingung des beschränkten Verhältnisses in Al_2O_3 senkt die Zahl der unabhängigen Parameter pro Element, die im Fall Al2p eins (nur die Dicke Al_2O_3) ergibt. Der Freiheitsgrad für C1s beträgt drei.

Wegen des verschiedenen Gehalts von Sauerstoff in den C1s Spektren der untersuchten Proben (Abb.6.2) muss die Kontamination mit unterschiedlichen Verbindungen modelliert werden, deren Menge von Sauerstoff der berechneten Menge von O in der Modellrechnung entspricht. Die Probe 1_nat_a wird durch das Hydrochinon ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) (Gehalt von Sauerstoff 25%) beschrieben, 1_nat_b durch die Mischung der

Verbindungen Benzol und Benzaldehyd ($\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$) (Inhalt von O -7%) und die Probe 2_nat durch die Mischung Benzaldehyd - Hydrochinon ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) (Inhalt von O -18%).

Hat man die Zusammensetzung der Schichten in den Proben, kann man die festen Parameter bestimmen, die für die ARXPS –Modellrechnung nötig sind. Das mittlere Atomvolumen und die Abklinglänge der Photoelektronen wurden aufgrund der Gleichungen G4.4 und G.4.6.c in Abhängigkeit von der benutzten Anregungsquelle (Tab.6.3 und 6.4) berechnet, wobei die Werte der nötigen Konstanten, wie Massendichte usw. (siehe Kap.4.2.2.) aus der Literatur [HAN_114] genommen wurden.

Tabelle 6.3

Die benutzten Parameter für die Quantifizierung der ARXPS –Daten bei der Anregung mit der $\text{AlK}\alpha$ -Quelle

Verbindung	a^3 / nm^3	Abklinglänge / nm		
		C 1s (BE= 285 eV)	O 1s (BE= 531 eV)	Al 2p (BE= 73 eV)
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0,0099	3,07	2,55	3,50
Al_2O_3	0,0085	-	1,62	2,22
Al	0,0166	-	-	2,35

Tabelle 6.4

Die benutzten Parameter für die Quantifizierung der ARXPS –Daten bei der Anregung mit der $\text{MgK}\alpha$ -Quelle

Verbindung	a^3 / nm^3	Abklinglänge / nm		
		C 1s (BE= 285 eV)	O 1s (BE= 531 eV)	Al 2p (BE= 73 eV)
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$	0,0120	2,95	2,33	3,47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	0,0108	2,70	2,14	3,17
Al_2O_3	0,0085	-	1,31	1,92
Al	0,0166	-	-	2,00

Eine Ausnahme sind die Abklinglängen für Al2p in dem Substrat, weil sie aus der Literatur nach Cumpson [Cum_21] als das Ergebnis der Monte-Carlo-Simulation genommen wurden. Der Grund dafür ist, dass für $\text{Al}_{\text{sub}}2\text{p}$ die ALs aus CS_2 und aus der Monte-Carlo-Simulation die Abweichungen zeigen, wobei der Wert aus Monte Carlo zuverlässiger ist.

Der letzte Parameter: die Korrekturen λ_s für die Empfindlichkeitsfaktoren (siehe Kap.4.2.2.) wurden auf folgende Weise ausgewählt: für C1s aus der Kontaminationsschicht entsprechend für jede gemessene Probe, für O1s und Al2p aus dem Aluminiumoxid (wegen des gemessenen Standards). Im Fall wenn der Al2p als zwei Anteile Al_{ox} und Al_{met} betrachtet wurde, nahm man als die Korrekturen die Werte aus dem Al_2O_3 für Al_{ox} und aus dem metallischen Substrat für Al_{met} .

6.1.2.2 Modellierung mit und ohne Peakfit

Die Modellierung ohne Peakfit beruht auf Berücksichtigung der experimentellen Atomkonzentrationen (AC) der drei Elemente C1s, O1s und Al2p als Ausgangsinformation zur Berechnung der Parameter des Probenaufbaus. Peakfit -Prozeduren (Kap.6.1.1) ermöglichen die Erweiterung der Information, die im Al2p Signal steckt, und als Ausgangsdaten im Modell benutzt man die experimentellen ACs für C1s, O1s, Al_{ox} und Al_{met}.

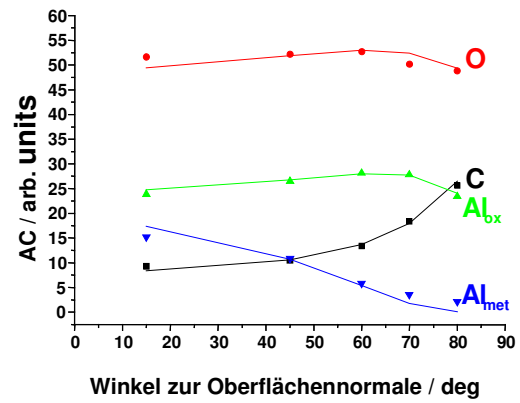
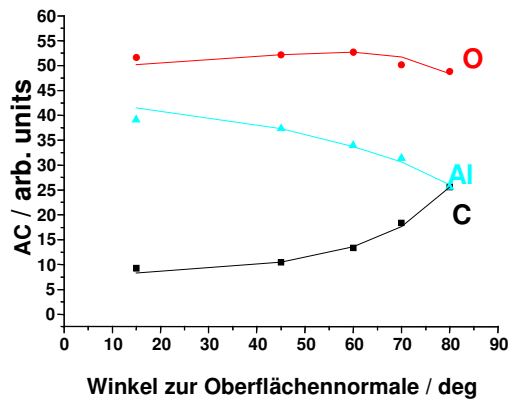
Für beide Modelle wurden im ersten Schritt überprüft, ob sie mit verschiedenen Startangaben für die gesuchten Parameter (Dicke, Bedeckungsgrad und Stöchiometrie der Kontamination, Dicke der Al₂O₃ -Schicht) eine eindeutige Lösung liefern. Nach der Modellierung stellte sich heraus, dass für alle Proben die Modellrechnungen mit Al2p (3 Element) zwar eine bessere Anpassung als die mit gefitteten (4 Elemente) liefern (Tab.6.5, Abb.6.3-linker Spalte), jedoch sind die Modelle nicht stabil, und man bekommt mehrdeutige Ergebnisse.

Tabelle 6.5

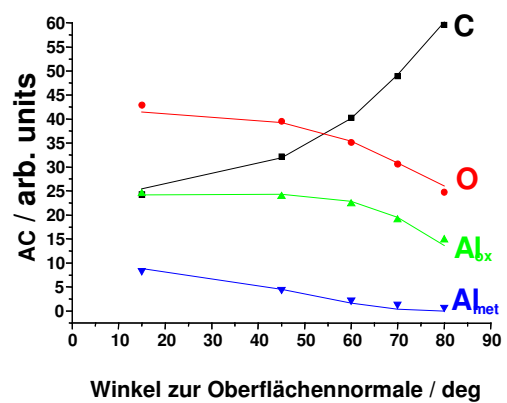
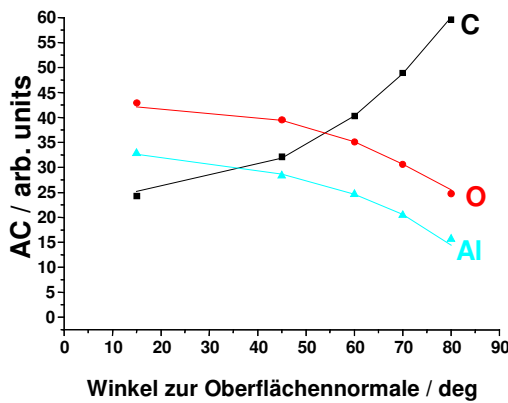
Die Ergebnisse der ARXPS –Modellrechnung mit und ohne Berücksichtigung der Komponenten des Al2p –Peaks

		Kontamination			Al ₂ O ₃	RMS
		d ₁ / nm	Inhalt von O / at. %	F	d ₂ / nm	
1_nat_a	Al2p	0,9	17	0,5	2,6	0,7
	Al2p gefittet	0,8	23	0,5	2,4	1,0
1_nat_b	Al2p	1,7	5	0,8	3,4	0,4
	Al2p gefittet	1,6	6	0,8	2,9	0,7
2_nat	Al2p	0,8	11	1,0	3,0	0,6
	Al2p gefittet	0,8	16	1,0	2,4	0,7

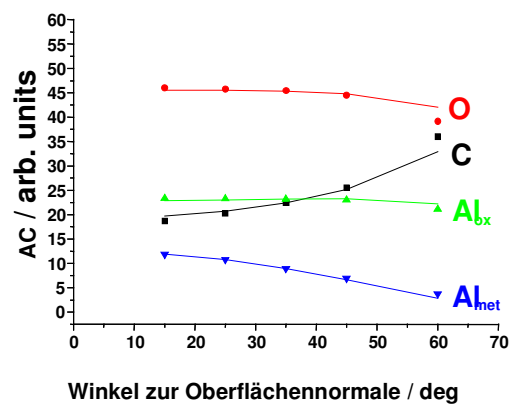
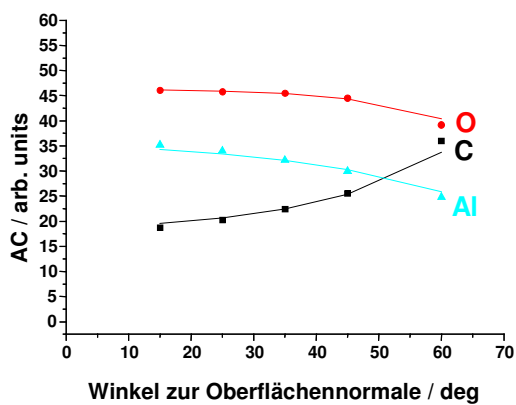
Mit ungünstigen Startparametern wurden auch die Lösungen bis zu 12 nm Aluminiumoxiddicke gefunden, die gute RMS hat. Die Instabilität der Modellrechnung ist die Folge der Information, die zur Modellierung geliefert wird, d.h. weil in der Modellrechnung O1s in zwei Schichten (Kontamination, Al₂O₃) und Al2p in zwei Schichten (Al₂O₃, Al -Substrat) enthalten ist, wird nicht in der ACs bestimmt, in welchem Verhältnis sich die beiden Elemente miteinander verbinden.



a)



b)



c)

Abbildung 6.3

Die Anpassung zwischen experimentellen (Punkte) und berechneten (Linien) ACs als das Ergebnis der Modellierung mit dem ARXPS –Modell, ohne und mit Berücksichtigung der Peakfit- Komponenten in $\text{Al}2p$

a) 1_nat_a

b) 1_nat_b

c) 2_nat

Deshalb ist es sinnvoll, die Aufspaltung der Komponenten des $\text{Al}2\text{p}$ -Peaks durchzuführen, um zu bestimmen, wie viel von dem Aluminium zum Aluminiumoxid und zum Al –Substrat gehört. In dieser Weise begrenzt man die „das Freiwillige“ der Information, und man schreibt sie den bestimmten Schichten zu.

Die Ergebnisse der Modellrechnung für vier „Elemente“ (Tab.6.5. $\text{Al}2\text{p}$ -gefittet, Abb.6.3 -rechte Spalte) charakterisieren sich mit den größeren Werten von RMS im Vergleich zu Drei -Elemente –Modellen (die Ergebnisse wurden für die kleine RMS ausgewählt), aber im Gegensatz zu ihnen sind sie unabhängig von der Größe der Startangaben, und streben immer nach der gleichen Lösung. Vergleicht man die erhaltenen Dicken der Aluminiumoxidschicht, stellt man fest, dass die Ergebnisse der Modellrechnung für die Proben nach der Herstellung (1_nat_a, 2_nat) die gleiche Dicke 2,4 nm ergeben (vergleichbar mit Werten aus anderen Methoden, Kap.6.1.3.1), wobei die Oberfläche der beiden Proben mit den verschiedenen Kontaminationen beschrieben werden wegen des unterschiedlichen Inhalts von Sauerstoff (siehe Kap.6.1.2.3). Analysiert man die Ergebnisse der Probe 1_nat, wird sichtbar, dass die Auswertung der Schichtdicken nach einem halben Jahr (1_nat_b), wenn die Probe an der Luft war, einen Anstieg sowohl der Dicke der Deckschicht von 0,8 nm bis 1,6 nm und des Bedeckungsgrades (Tab.6.5) als auch der Dicke der Al_2O_3 –Schicht von 2.4 bis 2.9 nm liefert.

Die Durchführung der Modellierung ohne und mit Peakfit zeigen die bedeutenden Unterschiede der Werte der berechneten Dicken der Aluminiumoxidschicht.

6.1.2.3 Kontamination und Rauigkeit

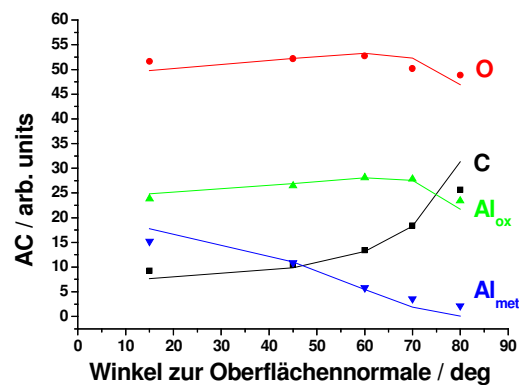
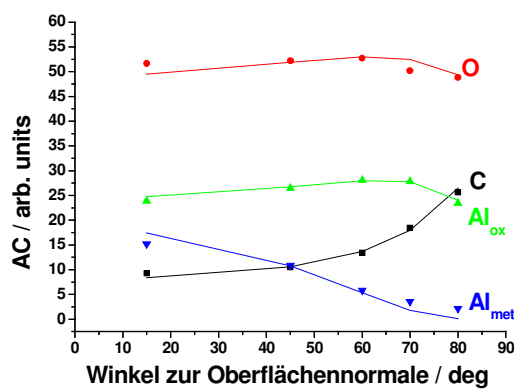
Betrachtet man die Kontamination an der Oberfläche, sieht man im Fall der Probe 1_nat keinen vollen Bedeckungsgrad. Die Modellrechnung liefert für die Probe 1_nat_a die Dicke der Kontaminationsschicht 0,8 nm bei dem Bedeckungsgrad 0,5 und für die Probe 1_nat_b die Dicke 1,6 nm beim Bedeckungsgrad 0,8 (Tab.6.5). An dieser Stelle entsteht die Frage, ob man die Kontamination an der Oberfläche homogen verteilen könnte. Zu diesem Zweck wurde eine zusätzliche Modellierung durchgeführt, in der man den Bedeckungsgrad als 1 setzt, um die volle Bedeckung zu simulieren.

Die Tabelle 6.6 stellt den Vergleich der Ergebnisse der Modellierung dar, in dem der Bedeckungsgrad festgehalten oder frei wurde.

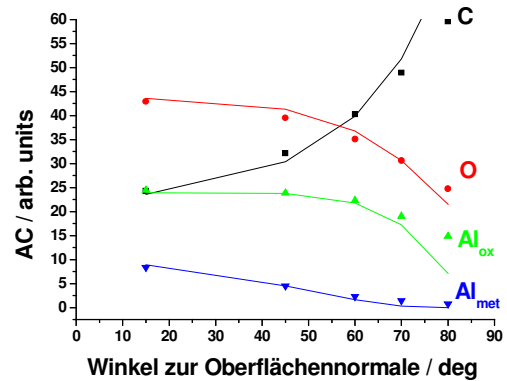
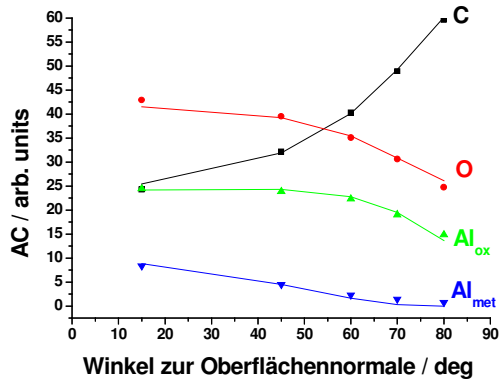
Tabelle 6.6

Vergleich der Ergebnisse der ARXPS –Modellrechnung mit freiem und festgehaltenem ($F=1$) Bedeckungsgrad

		Kontamination			Al_2O_3	RMS
		d_1 / nm	Inhalt von O / at. %	F	d_2 / nm	
1_nat_a	F frei	0,8	23	0,5	2,4	1,0
	F fest	0,4	25	1,0	2,4	1,5
1_nat_b	F frei	1,6	6	0,8	2,9	0,7
	F fest	1,2	11	1,0	2,8	2,4



a)



b)

Abbildung 6.4

Vergleich der Ergebnisse der ARXPS –Modellrechnung mit freiem (linke Spalte) und festgehaltenem ($F=1$) (rechte Spalte) Bedeckungsgrad.

a) 1_nat_a

b) 1_nat_b

Nach dem Festhalten der Möglichkeit der Evaluierung des Bedeckungsgrades in der Modellrechnung stellte sich heraus, dass die Anpassung zwischen experimentellen und berechneten ACs nicht erreichbar ist. Die graphische Darstellung (Abb.6.4) zeigt, dass in

beiden Fällen bei den streifenden Winkeln (70° , 80° zur Oberflächennormale) die Anpassung für C1s, O1s und Al_{ox} schlechter ist. Die gleichmäßige Bedeckung führt zum Anstieg der Menge von Kohlenstoff an der Oberfläche bei der Senkung der Atomkonzentration des Sauerstoff- und Aluminium -(aus dem Oxid) Signals. Zahlenmäßig ist das sichtbar in den Resultaten (Tab.6.6) als die Abnahme der Dicke der Deckschicht und die Zunahme des Wertes von RMS, wobei die Dicken von der Al_2O_3 - Schicht keine Änderungen anzeigen.

In dieser Weise wird die Benutzung des Modells mit nichtvollständigem (Inseln an der Oberfläche) Bedeckungsgrad begründet.

Andererseits kann die Notwendigkeit der Inseln an der Oberfläche als auch die Existenz von Rauigkeiten (zusätzliche Strukturen zwischen Inseln) (siehe Kap.5.4) hinweisen, jedoch schon die einfachen Modellrechnungen mit zusätzlichen Al_2O_3 –Inseln zwischen der Kontamination zeigen die große Instabilität an, und im Bereich eines Wertes von RMS sind die unterschiedlichen Ergebnisse (Dicke der Schichten) erreichbar.

6.1.2.4 Elastische Streuung

Aus der Literatur ist bekannt, dass für Messungen bei Winkeln größer als 60° zur Oberflächennormale, die elastische Streuung eine wichtige Rolle spielen kann und die Werte der Abklinglängen [Jab_35, Pow_36] (Kap.2.2) beeinflusst, die Winkel und Tiefe abhängig macht. Dadurch senkt man im Fall der Strukturen -Kontamination / Al_2O_3 / Al die Dicke der Aluminiumoxidschicht.

Weil die Experimente für die Proben 1_nat_a und 1_nat_b im Bereich größer als 60° zur Oberflächennormale durchgeführt wurden, ist es wichtig, den Einfluss der elastischen Streuung in der Modellrechnung zu berücksichtigen. In diesem Fall wurden auf Grund des Artikels von Jablonski und Powell [Jab_35] für die letzten zwei Messwinkel (70° , 80°) die Korrekturen eingeführt, die auf die Erhöhung der Werte von ALs entsprechend um 5% bei 70° und um 10% bei 80° beruht.

Nach der Einsetzung der Korrekturen im ARXPS –Modell und der Durchführung der Modellierung stellte sich heraus, dass die Ergebnisse der Modelle ohne und mit elastischer Streuung keine bedeutsamen Änderungen zeigen, und dadurch es ist nicht nötig, sie zu berücksichtigen.

6.1.3 Vergleich mit anderen Methoden

Zur Prüfung des Wertes der erhaltenen Aluminiumoxiddicke aus der ARXPS –Modellrechnung wurden für die Probe 1_nat_a zusätzliche Untersuchungen mit anderen Methoden durchgeführt. Die erste beruht auf den Berechnungen der Dicke der Al_2O_3 -

Schicht mit Hilfe der theoretischen Gleichung nach Hill [Hil_13] (Kap.6.1.3.1). Die zweite ist ein experimentelles Verfahren: X-Ray Reflectometry (XRR). (Kap.6.1.3.2).

6.1.3.1 Theoretische Hill – Gleichung

Die Hill-Gleichung ist die traditionelle Weise der Berechnung der Dicke der dünnen Schichten für Systeme Me_xO_y / Me bei dem ARXPS –Verfahren, wobei als die Startangaben die Intensitäten des Signals aus der Oxidschicht (Me_x) und dem Substrat (Me_{met}) geliefert werden müssen. Benutzt man die allgemeine Hill -Gleichung G.3.3, sieht die Formel für das System Al₂O₃ / Al gemäß der Gleichung G6.1 aus.

$$d = \lambda_{ox} \cos \Theta \ln \left(1 + \frac{I_{Al_{ox}}}{I_{Al_{met}}} \frac{\lambda_{Al_{met}}}{\lambda_{Al_{ox}}} \frac{a_{Al_{ox}}^3}{0,4 a_{Al_{met}}^3} \right) \quad (G6.1)$$

Die Werte der Parameter a_i^3 und λ_i befinden sich in der Tabelle 6.3. Die Peakfit Komponenten (Al_{ox}, Al_{met}) des Peaks Al2p wurden gemäß der Daten im Kapitel 6.1.1 angepasst, und die Verhältnisse ihrer Intensitäten stehen in der Tabelle 6.7.

Tabelle 6.7

Berechnete Dicken der Aluminiumoxidschicht mit der Hill -Gleichung

Winkel zur Oberflächennormale / deg	I_{ox}/I_{met}	Dicke der Al₂O₃ / nm
15	1,6	2,4
45	2,4	2,3
60	4,8	2,2
70	5,8	1,7
80	7,1	0,9

Analysiert man die Ergebnisse aus der Tabelle 6.7, sieht man, dass für die Winkel größer als 60° der Einfluss der elastischen Streuung sehr stark ist und die Dicke der Al₂O₃ -Schicht abnimmt. Zusätzlich wird die Senkung der Dicke auch durch den Einfluss der Insel-Kontamination (Rauigkeit, Kap.2) verursacht. Im Bereich bis 60° bleibt die Dicke praktisch konstant (2,3±0,1 nm), weil die elastische Streuung in diesem Gebiet kaum Einfluss [Jab_35, Pow_36] auf die berechneten Dicken hat und die berechneten Werte mit dieser Methode die Glaubwürdigkeit des Ergebnisses der ARXPS –Modellrechnung (Tab6.5 die Probe 1_nat_a, Al2p -gefitet) bestätigen.

6.1.3.2 X-Ray Reflectometry (XRR)

Das XRR -Verfahren ist das Werkzeug, das die „sandwich“ Strukturen, die aus mehreren Schichten bestehen, zu charakterisieren erlaubt, es liefert die Dicken der Schichten, und die Rauigkeit an den Grenzflächen. Die Untersuchungen wurden mit dem Philips XPert Diffraktometer (mit: Cu-Anode, primärseitigem Röntgenspiegel und sekundärseitigem Kollimator) durchgeführt.

Mit der XRR- Anlage misst man das Reflexionsvermögen, das mit dem Programm IMD 4.1 [Win_107] nach der Lieferung des Startmodells und der theoretischen Daten, wie Dichte der Verbindungen beschriebener Schichten, gefittet wird.

Die Abbildung 6.5 stellt für die Probe 1_nat_a die Reflektogramme der Messung (rote Striche) und ihre Modellierung (schwarze Linie) dar, in der die Daten zum Modell aus der ARXPS –Untersuchung (Zusammensetzung der Schichtstruktur) geliefert wurden. Die Dichten der einzelnen Schichten wurden festgehalten, um die Zahl der freien Parameter zu begrenzen, und es wurde angenommen, dass die Grenzflächen Al / SiO_2 und SiO_2 / Si sehr glatt sind. Die berechnete Kurve wurde für die Struktur Al_2O_3 / Al / SiO_2 / Si mit der Aluminiumoxiddicke gleich 2,1 nm (was übereinstimmend ist mit dem Ergebnis aus der ARXPS –Modellrechnung (und der Rauigkeit an der Al_2O_3 / Al Grenzfläche gleich 1,7 nm angepasst. Gleichzeitig ergibt die berechnete morphologische Oberflächenrauigkeit der Al_2O_3 –Schicht gleich 2,6 nm, was zu vermuten erlaubt, dass die Grenzflächenrauigkeit (Al_2O_3 / Al) das Ergebnis der Änderung der Topologie von der Al Oberfläche ist und nicht der von Interdiffusion Prozessen während und nach der Abscheidung.

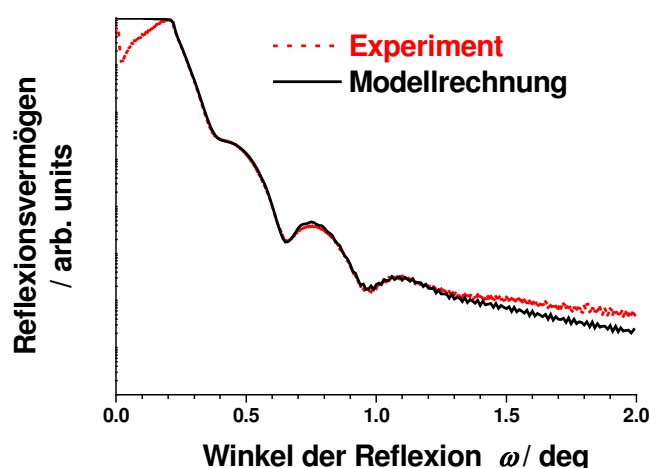


Abbildung 6.5

Das Ergebnis der XRR – Untersuchung (rote Striche) und ihre Bewertung (schwarze Linie)

Betrachtet man jedoch die Rauigkeit, muss man bemerken, dass das Signal aus typischen Fläche 100 mm² bei dem XRR –Verfahren nachgewiesen wird, und im

mikroskopischen Bereich (untersucht bei ARXPS) ist die Oberfläche Aluminiumoxide / Al-Substrat flach.

6.2 SYSTEME Co / Al_2O_3 / Al

Das Thema dieses Kapitels sind die Systeme Co / Al_2O_3 / Al, in der das Aluminiumoxid bei der Plasmaoxidation mit der ECR- Methode [Wei_99, Roo_100, Gil_101] entstanden ist. Die Oxidation wurde in verschiedenen Zeiten (Tab.6.8) mit den niedrigerenergetischen Ionen O_2^+ bei dem Partiellendruck von O_2 10^{-4} - 10^{-3} mbar und bei den konstanten Quelleparametern (Leistung 300W, Strom 0,8 A, Frequenz 13,56 MHz) durchgeführt. Nach der Oxidation wurden alle Proben bedeckt mit einer Co Schicht, um die Proben vor der weiteren Oxidation zu schützen.

Die Proben wurden in drei Serien hergestellt. Der erste Serie enthält nur die eine Probe auf dem 20 nm dick Al –Substrat, das ungefähr 60 s oxidiert wurde. In der nächsten Serie befinden sich die Proben auch auf dem 20 nm –Substrat, deren Oxidationszeit von 10 bis 600 s beträgt. In dem letzten Satz der Proben ist 1,8 nm dickes Aluminium auf der Ta -Schicht die Basis des Aluminiumoxides, das man bei zwei unterschiedlichen Zeiten (30s, 600s) bekommen hat.

Nach der Herstellung wurden die Proben zur ARXPS –Spektrometer transportiert und gemessen.

Tabelle 6.8

Verzeichnis der Proben mit der Co –Deckschicht, oxidiert mit der ECR –Plasma Methode

Serien	Dicke des Substrat./ nm		ECR Plasma Oxidation				Deckschicht
I	SiO _x Al 20	Zeit			~60 s		Co 2 nm
		Bez.			ECR _{20,~60s}		
II	SiO _x Al20	Zeit	10 s	30 s	60 s	600 s	
		Bez.	ECR _{20, 10s}	ECR _{20, 30s}	ECR _{20, 60s}	ECR _{20, 600s}	
III	Ta 10 Al1,8	Zeit		30 s		600 s	
		Bez.		ECR _{1,8; 30s}		ECR _{1,8; 600s}	

Damit man untersucht, ob die Co –Schicht wirkungsvoll das Aluminium vor der weiteren Oxidation schützt, wurde die Probe direkt nach der Herstellung und in der späteren Zeit (Tab.6.9) untersucht. Zwischen den Messungen war die Probe an der Luft.

Tabelle 6.9*Verzeichnis der Proben mit der Co –Deckschicht, oxidiert mit der ECR –Plasma*

Zeit der Oxidation mit ECR-Plasma	Zeit der ARXPS-Untersuchung	Bezeichnung
10s	nach der Herstellung	$\text{ECR}_{20, 10\text{s}}$
	nach 2 Monaten	$\text{ECR}_{20, 10\text{s_a}}$

6.2.1 Die ARXPS -Spektral -Information und vorgeschlagene Probenaufbaue

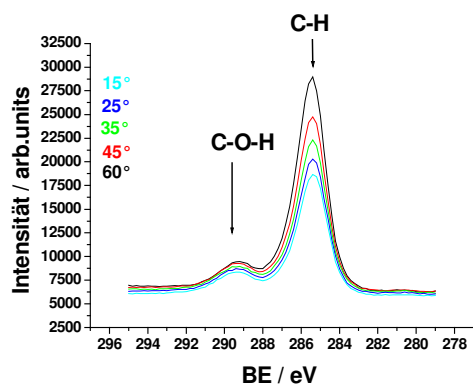
Für alle Proben wurden die Messungen mit den gleichen Bedingungen mit der Passenergie 47 eV durchgeführt, wobei die Mehrzahl der Proben mit der $\text{MgK}\alpha$ untersucht wurden. Die Ausnahme sind die drei Proben: $\text{ECR}_{20, 30\text{s}}$, $\text{ECR}_{20, 60\text{s}}$, $\text{ECR}_{20, 600\text{s}}$, die mit der $\text{AlK}\alpha$ Quelle bestrahlt wurden. Bei der Winkel –Analyse benutzte man 5 Winkel (15° , 25° , 35° , 45° , 60°), die zur Oberflächennormale gemessen wurden.

6.2.1.1 Systeme Co / Al_2O_3 / 20 nm Al

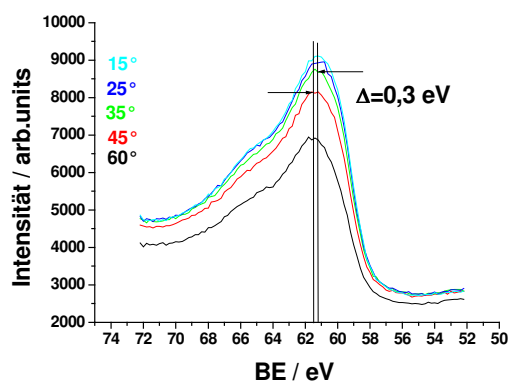
Probe Co / ~60 s Oxidation / 20 nm Al

Basierend auf dem Wissen über die Herstellungsdaten wurden zum ARXPS – Experiment die Peaks von Co3p , Al2p , O1s und C1s ausgewählt (Abb.6.6).

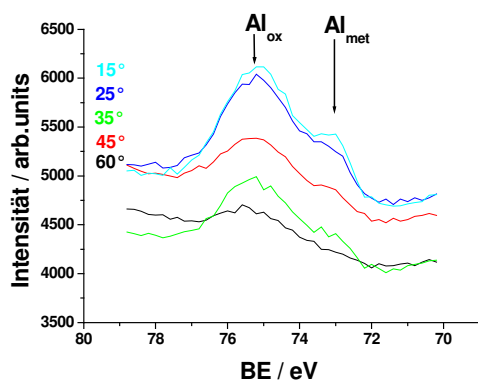
Analysiert man den Al2p –Peak, sieht man, wie bei der natürlichen Oxidation zwei Komponenten: eine bei der niedrigen Energie (Tab.6.10), die das Substrat charakterisiert, und bei höherer Energie, die die Aluminiumoxidschicht beschreibt. Der oxidierte Anteil ist deutlich größer als der nicht oxidierte, aufgrund dessen kann man folgern, dass wegen der ECR –Plasma -Oxidation die Al_2O_3 –Schicht das Al-Substrat bedeckt. Im Gegensatz zum Al2p ist es schwierig, beim Co3p Peak eindeutig seine energetische Lage einer Verbindung zuzuschreiben.



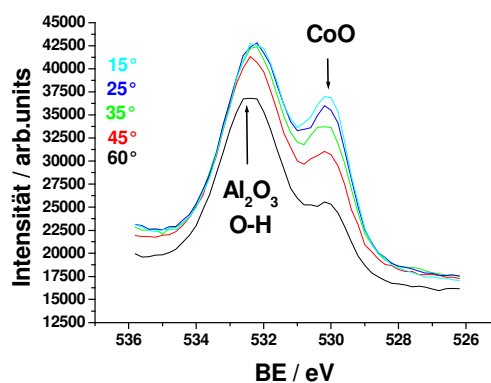
C1s



Co3p



Al2p



O1s

Abbildung 6.6

Die Spektren von C1s, O1s, Al2p und Co3p, nachgewiesen zur Oberflächennormale für die ECR_{20,~60s} Probe

Tabelle 6.10

Die energetische Lage der gemessenen Photoelektronen in der ECR_{20,~60s} Probe

C1s / eV	Aufladung gemäß C1s=285 eV	Die energetische Lage nach der Berücksichtigung der Aufladung / eV					
		Zweite Komponente des C1s	O1s		Co3p	Al2p	
						Al _{ox}	Al _{met}
285,6	0,6	288,9	531,7	529,5	60,7	74,8	71,8

Aus den Herstellungsdaten kann man vermuten, dass wegen des Kontakts von Co mit dem Luft eine Schicht von Co und Co-Verbindungen existiert. Die Tabelle 6.11 stellt die

Literaturangaben [McI_108] der energetischen Lagen der Verbindungen mit Co dar, mit der man die erhaltenen Resultate für die Probe ECR_{20,~60s} vergleichen kann. Als die zusätzliche Quelle der Information muss der O1s -Peak in Betracht gezogen werden.

Tabelle 6.11

Die energetische Lage der gemessenen Photoelektronen in der Verbindungen von Co gemäß McIntyre [McI_108] relativ zu C1s=285 eV

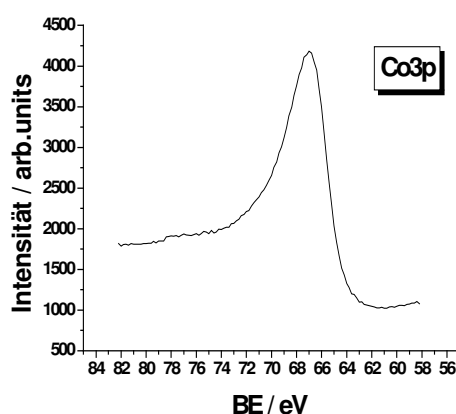
** private Mitteilung mit Dr. R.Reiche*

Verbindung	Co3p / eV	O1s / eV
Co-Metal	59,2 ± 0,2	-
CoO	60,1 ± 0,2 61,1*	529,5 ± 0,2
CoO(OH)	61,0 ± 0,3	529,7 ± 0,3 531,2 ± 0,3
Co(OH)₂	61,0 ± 0,3	531,1 ± 0,2

Beim O1s –Signal unterscheidet man zwei Anteile, den ersten bei niedriger Energie (529,5 eV) und den zweiten bei höherer Energie (531,7 eV). Aus den Messungen der natürlichen Al₂O₃ –Schicht (Kap.6.1) ist bekannt, dass das Signal vom Aluminiumoxid im O1s bei der Energie 531,4 eV liegt. Die energetische Lage bei 529,5 eV kann man als das Signal aus dem Cobaltoxid identifizieren. Die Bestätigung der Existenz des CoO kann man in dem Spektrum Co3p (Abb.6.6) durch die Anwesenheit des Satellits bei der linken Seite des Hauptpeaks finden [McI_108, Rei_109]. Jedoch zeigt die energetische Lage des Co2p Peaks die Energie an, die man keiner bestimmten Verbindung zuschreiben kann, und zusätzlich sind zwei Winkel bei 60° und 45° zur Oberflächennormale zur höheren Energie um 0,3 eV im Vergleich zu den Restwinkeln verschoben. Die Energie der Peaks Co3p liegt in Co bei 59,2 eV, in CoO bei 60,1 - 61,1 eV und in Co(OH)₂ bei 61,0 eV, und sowohl Cobaltoxid als auch Cobalhydroxid zeigen entsprechend die Lage von O1s bei 529,5 eV und 531,1 eV (Tab.6.11). Im Zusammenhang damit, dass die experimentelle Lage des Co3p nicht gleich der Energie ist, die in der Literatur gegeben wurde (Tab.6.11) und der experimentelle O1s Peak bei einer höheren Energie von 531,7 eV liegt (0,6 eV höher als bei Hydroxide), muss diese Lage den anderen Grund als Co(OH)₂ haben. Die zweite Ursache, die gegen Co(OH)₂ spricht, sind die durchgeführten Referenzmessungen an Cobalhydroxiden (Tab.6.12), wo in der Darstellung von Co3p (Abb.6.7) der Satellit auf dem linken Abhang des Co-Signals fehlt.

Tabelle 6.12*Die energetische Lage der gemessenen Photoelektronen der $\text{Co}(\text{OH})_2$ Referenzprobe*

Die energetische Lage gemäss C1s gleich 285 eV / eV		
Zweite Komponente des C1s	O1s	Co3p
290,0 \pm 0,1	531,1 \pm 0,1	61,0 \pm 0,1

**Abbildung 6.7***Die Spektra von Co3p für die $\text{Co}(\text{OH})_2$ - Referenzprobe*

Der Überblick der Literatur betreffs Co –Films und CoO [Chu_110, Chr_111, Gal_112, Lin_113] liefert interessante Daten über die Identifizierung des O1s bei 531,7 eV Peaks. Es wurde nämlich festgestellt, dass der Peak das Ergebnis der nicht-stöchiometrischen Oberfläche von Sauerstoff oder der Hydroxylgruppe ist, verursacht mit der unkontrollierten Kontamination mit Wasser (-OH) (residual Gases in der Kammer), weil die CoO Oberfläche reaktiv ist und in der ambienten Umgebung die Absorption von Wasser auftritt. Der zusätzliche Sauerstoff beeinflusst die Stöchiometrie Co:O im CoO und ändert das Verhältnis O zu Co von 1,35 bis 1,7 [Gal_112]. Zusätzlich wurde ein Peak bei der Energie 288,9 eV (bei der hochenergetischen Seite von C1s) beobachtet.

Die anderen Verbindungen von Co wie Co_2O_3 oder Co_3O_4 $\text{CoO}(\text{OH})$ zieht man nicht in Betracht, weil Co (III) Oxide diamagnetisch sind, und sie zeigen nicht die shake-up Satteliten wie Co (II) Oxide an [Bri_3, Chu_110].

Wegen der Komplexität möglichen C-O-Verbindungen werden folgende Variante für der Probenaufbau untersucht:

1. Kontamination (ohne O_2) / $\text{Co}(\text{OH})_2$ / CoO_x / Co / Al_2O_3 / Al
2. Kontamination (mit O_2) / CoO_x / Co / Al_2O_3 / Al
3. Kontamination (mit O_2) / CoO_x / Al_2O_3 / Al,

und die werden zur ARXPS –Modellierung benutzt (Kap.6.2.2.3).

Prozesse in der Probe in den unterschiedlichen Zeiten der Plasma –ECR -Oxidation

Der zweite Satz von Proben auf dem dicken (20 nm) Aluminiumsubstrat enthält die, die mit verschiedenen Zeiten von 10 bis 600s (Proben: ECR_{20, 10s} - ECR_{20, 600s}) mit der ECR –Plasma (Tab.6.8, Serie II) oxidiert wurden und mit der Co –Schicht bedeckt sind. Weil die Ausgangstrukturen aller Proben dieselben sind und sie nur den Oxidationsprozessen mit unterschiedlichen Zeiten unterzogen wurden, kann man erwarten, dass die Unterschiede nur in dem Al2p –Peak auftreten sollten. Analysiert man die energetische Lage der Photoelektronen (mit der Ausnahme von C1s) (Tab.6.13), beobachtet man keine bedeutsamen Änderungen, was bestätigt, dass die Schichtstrukturen der Proben unten in der Kontamination den gleichen Probenaufbau haben.

Tabelle 6.13

Die energetische Lage der gemessenen Photoelektronen in den oxidierten Proben mit ECR-Plasma

Probe	Aufladung gemäß C1s=285 eV	Die energetische Lage nach der Berücksichtigung der Aufladung / eV					
		Zweite Komponente des C1s bei 60° zur Oberflächennorm.	O1s		Co3p	Al2p	
						Al _{ox}	Al _{met}
ECR _{20, 10s}	0,3	289,4	531,4	529,6	60,6	75,2	72,8
ECR _{20, 30s}	0,4	289,4	531,1	529,8	60,7	75,0	73,0
ECR _{20, 60s}	0,4	289,6	531,6	529,7	60,9	75,1	73,0
ECR _{20, 600s}	0,5	289,4	531,5	529,6	60,8	74,9	73,0

Das Co3p –Signal ist für alle Proben gleich und sieht genauso aus wie bei der Probe ECR_{20, ~60s} (Abb.6.6) mit dem niedrigen Satelliten auf höherenergetischen Seite des Peaks. Die Analyse der Form und das Verhältnis der bestimmten Anteile von C1s zeigen die Unterschiede zwischen den Proben an (Abb.6.8). Zusätzlich ist die Lage der allen Peaks (ohne 60°) nicht bei der gleichen Bindungsenergie, was auf zwei Kontaminationen an der Oberfläche hindeutet.

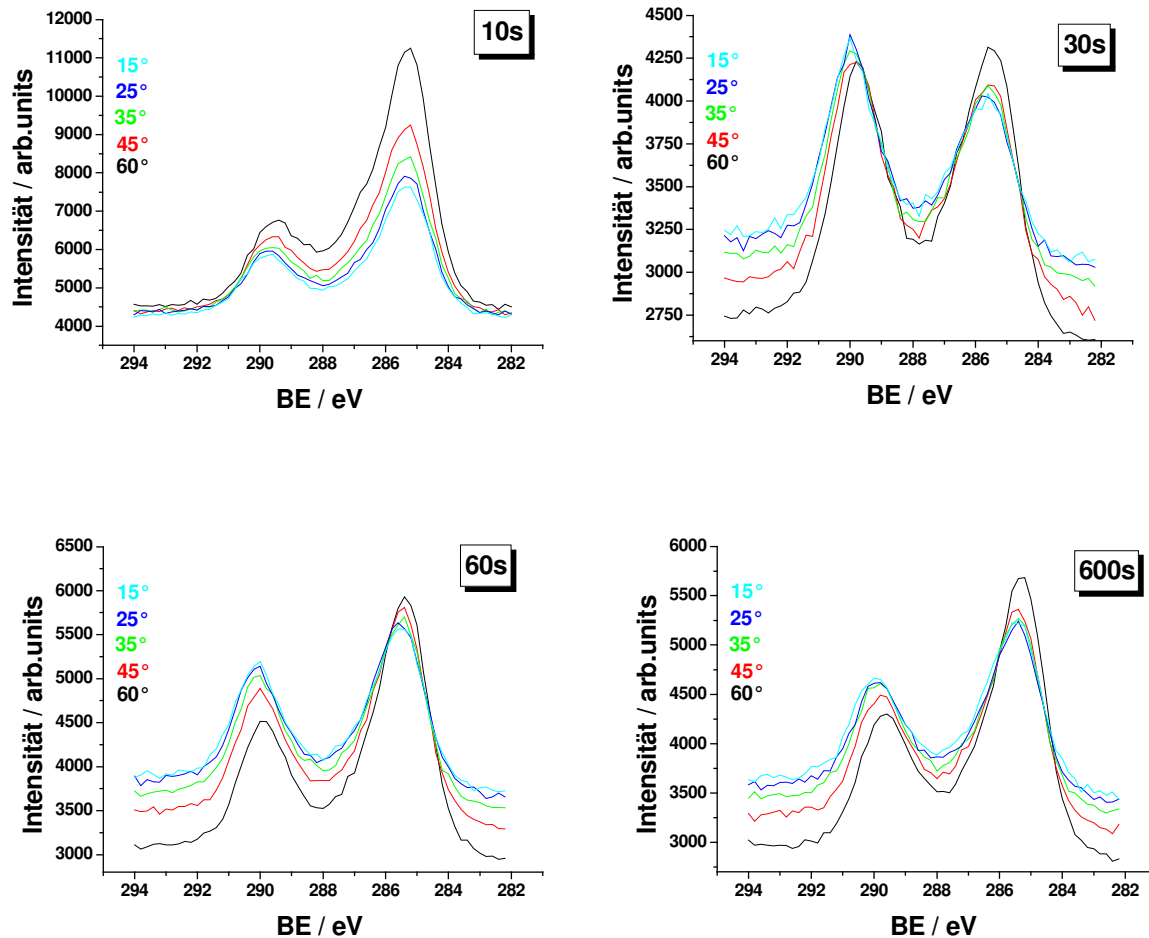


Abbildung 6.8

Die Spektren von C1s für die oxidierten Proben mit der ECR –Plasma

Die Abbildung 6.9 stellt die Spektren von O1s und Al2p dar, die direkt die Widerspiegelung der Oxidation mit der ECR –Plasma sind. Mit der ansteigenden Zeit der Oxidation des Aluminiumsubstrats vergrößert sich die Intensität des Al_{ox} -Peaks (Peak bei der höheren Energie in Al2p), was das Resultat der dickeren Schicht von dem Aluminiumoxid ist. Solches Verhalten ist auch in der O1s sichtbar, resultiert als der Anstieg des Peaks bei der höheren Energie, zu der das Signal von Al_2O_3 beiträgt und dadurch die Verkleinerung des Peaks von CoO zu beobachtet ist. Wenn man die Spektren von Al2p (Abb.6.9) analysiert, ist zu beobachten, dass sie sehr verrauscht sind. Die Erklärung dazu liegt in der Tiefe, aus der das Al-Photoelektronensignal kommt. Weil die Proben mit der Kontamination und der relativ dicken Co-O-Schicht bedeckt sind, beeinflusst das in großem Maß die Qualität des erhaltenen Signals.

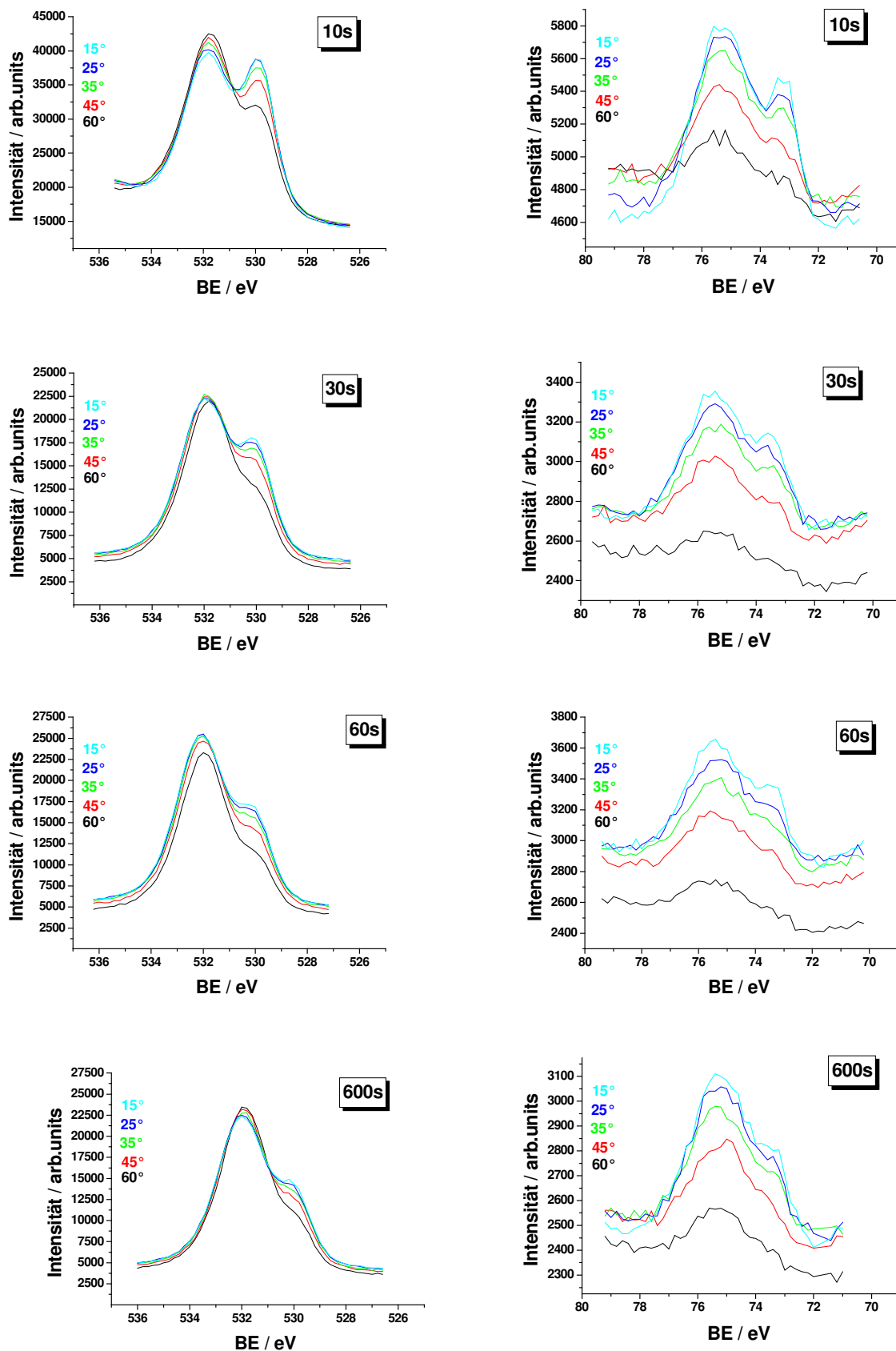


Abbildung 6.9

Die Spektren von O1s (links) und Al2p (rechts) für die oxidierten Proben mit der ECR – Plasma

Zusammenfassend: die Modellrechnungen für die Proben ECR_{20, 10s}, ECR_{20, 30s}, ECR_{20, 60s} und ECR_{20, 600s} sollen mit dem gleichen Probenaufbau durchgeführt werden, und nur die Dicken für Aluminiumoxidschicht und der prozentuale Inhalt von Sauerstoff sollten Änderungen anzeigen. Weil die Struktur der Proben ähnlich der Probe ECR_{20, ~60s} ist, werden zur Modellierung die vorher vorgeschlagenen Modelle benutzt.

Alterungsprozesse von ECR- oxidierte Proben

Um zu überprüfen, ob die Cobaltschicht die Aluminiumschicht vor der weiteren Oxidation schützt, wurde zur Untersuchung die Probe ausgewählt, die 10s mit ECR – Plasma oxidierte (ECR_{20, 10s}) und mit Co bedeckt wurde. Die Probe wurde direkt nach der Herstellung (Bezeichnung ECR_{20, 10s}) und 2 Monate (ECR_{20, 10s_a}) danach untersucht.

Die Ergebnisse der Untersuchung wurden in der Tabelle 6.14 und der Abbildung 6.10 dargestellt. Die Unterschiede liegen vor allem in der Gestalt und der Lage des Co3p –Peaks.

Tabelle 6.14

Die energetische Lage der gemessenen Photoelektronen in den oxidierten Proben mit ECR -Plasma

Probe	Aufladung gemäß C1s=285 eV	Die energetische Lage nach der Berücksichtigung der Aufladung / eV					
		Zweite Komponente des C1s	O1s		Co3p	Al2p	
						Al _{ox}	Al _{met}
ECR _{20, 10s}	0,3	(60°-45°) 289,4 (35°-15°) 288,7	531,4	529,6	60,6	75,2	72,8
ECR _{20, 10s_a}	0,8	(60°-45°) 288,7 (35°-15°) 289,5	531,7		61,1	75,5	73,1

Zwei Monate nach der Herstellung verschwindet der Satellit auf der hochenergetischen Seite des Cobalts, und die energetische Lage verschiebt sich in der Richtung der höheren BE und ist gleich 61,1 eV. Das Fehlen des Satellits bedeutet, dass die Verbindung, in der sich Co befindet, dreiwertig sein (diamagnetischer Zustand) muss [Chu_110, Mcl_108]. Solches Verhalten kann man CoO(OH) (Cobalt oxyhydroxid) zuschreiben [Mcl_108]. Zusätzlich charakterisiert sich die CoO(OH) Verbindung bei dem O1s mit zwei Peaks, einem bei 529,6 eV (der entspricht O in der Oxide) und einem bei der höheren Bindungsenergie (531,1 eV) (der entspricht O in Hydroxylgruppe). Damit kann man die Änderung des O1s –Signals in der Messung der 10s oxidierten Probe zwei Monaten nach der Herstellung ergänzen im Vergleich zur Probe ECR_{20, 10s}, weil man die Zunahme der

Intensität des Peaks bei der höheren BE und dadurch die Verkleinerung des Peaks bei der kleineren BE beobachtet

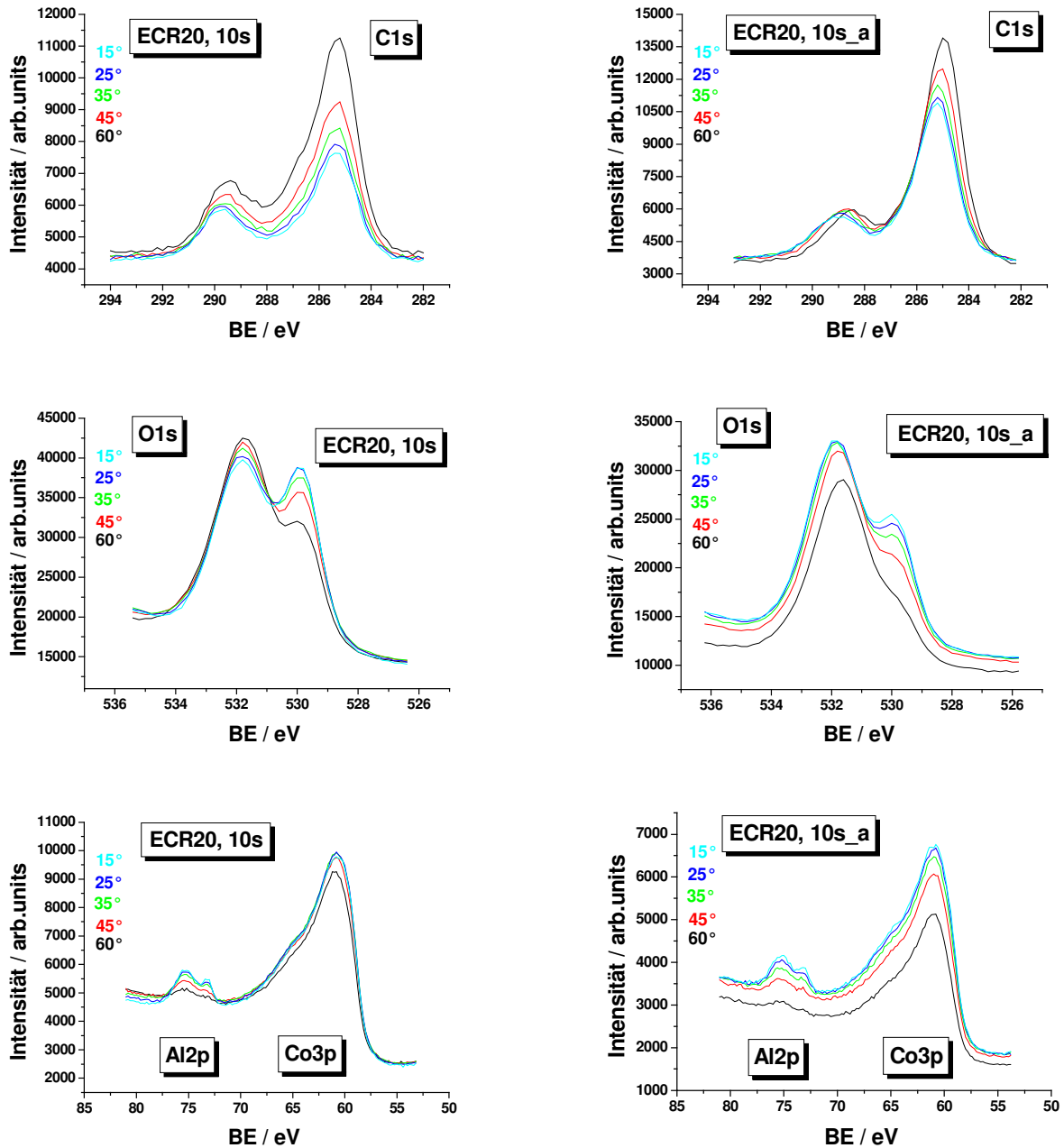


Abbildung 6.10

Die Spektren von $\text{Co}3p$, $\text{O}1s$, $\text{C}1s$ und $\text{Al}2p$ für die 10s oxidierte Probe mit ECR –Plasma, untersucht nach der Herstellung $\text{ECR}_{20, 10s}$, und zwei Monaten $\text{ECR}_{20, 10s_a}$ danach.

Jedoch andererseits die Zunahme der Intensität kann anzeigen, dass der Austausch der Art der Verbindungen mit Co in der Probe auftritt oder die Dicke der Al_2O_3 –Schicht zunimmt. Jedoch berechnet man das Verhältnis Al_{met} zu Al_{ox} in zwei Fällen, kann man feststellen, dass es konstant bleibt und von 0,7 bis 0,5 beträgt. So kann man sagen, dass die Änderung der $\text{O}1s$ bei der höheren Energie mit der Umwandlung des Co –Zustandes verbunden ist.

Dadurch kann man erwarten, dass die Zusammensetzung des untersuchten Probenaufbaus nach zwei Monaten anders als nach der Herstellung sein soll. Zur Simulation (Kap.6.2.2.3) wurden folgende Modelle benutzt:

1. Kontamination (mit O_2) / CoO / Al_2O_3 / Al
2. Kontamination (mit O_2) / CoO / Co / Al_2O_3 / Al

6.2.1.2 Systeme Co / Al_2O_3 / 1,8 nm Al / 10 nm Ta

Neben den Proben mit dem dicken Aluminiumsubstrat wurden auch einige auf der Basis von dünnen Al (1,8 nm dick) hergestellt. Das Aluminium wurde 30 s ($\text{ECR}_{1,8; 30\text{s}}$) und 600s ($\text{ECR}_{1,8; 600\text{s}}$) mit der ECR –Plasma oxidiert.

Aufgrund der Analyse der Spektre in Abbildung 6.11 und der energetischen Lagen der einzelnen Elemente (C1s , O1s , Al2p , Co3p und Ta4f) in den Proben kann man keine bedeutenden Unterschiede zwischen beiden feststellen, sichtbar ist nur der Anstieg der Intensität des Peaks bei der höheren Energie von O1s in der Probe $\text{ECR}_{1,8; 600\text{s}}$. Um die beiden Messungen zu vergleichen, wurden die berechneten Atomkonzentrationen [PHI_{73}] in Betracht gezogen. Nach dem zahlenmäßigen Vergleich ist der Unterschied zwischen Atomkonzentrationen von Al2p , Co3p und Ta4f beider Proben gleich ~ 1 Atom%. Im Fall C1s und O1s zeigt die oxidierte 30s Probe mehr Kohlenstoff (um 4 Atom%) und weniger Sauerstoff (um 3 Atom%) als die Probe mit der längeren Zeit der ECR –Plasma -Oxidation an. Das Verhältnis $\text{Ta}_{\text{met}} / \text{Ta}_{\text{ox}}$, das nach den Peakfit –Prozeduren (die Aufspaltung zwischen Peaks bei jedem Ta -Anteil gleich 1.9 eV, Chemische Verschiebung zwischen Komponenten 4.6 eV gemäß $\text{Ta}_{\text{met}} = 21,9\text{eV}$, die zweite Komponente wurde Ta_2O_5 zugeschrieben [Bri_{31}])) berechnet wurde, bleibt das gleiche sowohl für die Probe $\text{ECR}_{1,8; 30\text{s}}$ als auch für $\text{ECR}_{1,8; 600\text{s}}$, was dafür spricht, dass in beiden Fällen die Dicke der Ta_2O_5 auch die gleichen sind.

Im Zusammenhang mit obengenannten Daten und der energetischen Lagen der Peaks (Tab.6.15) kann man als das Ergebnis der ARXPS –Modellrechnung denselben Probenaufbau mit unterschiedlichen Dicken der Kontaminationsschicht und die Menge von Sauerstoff in den Schichten erwarten.

Zur Modellierung benutzte man die folgende Struktur:

Kontamination / CoO / Co / Al_2O_3 / Ta_2O_5 / Ta (siehe Kap.6.2.2.4)

Kontamination / CoO / Al_2O_3 / Ta_2O_5 / Ta (siehe Kap.6.2.2.4)

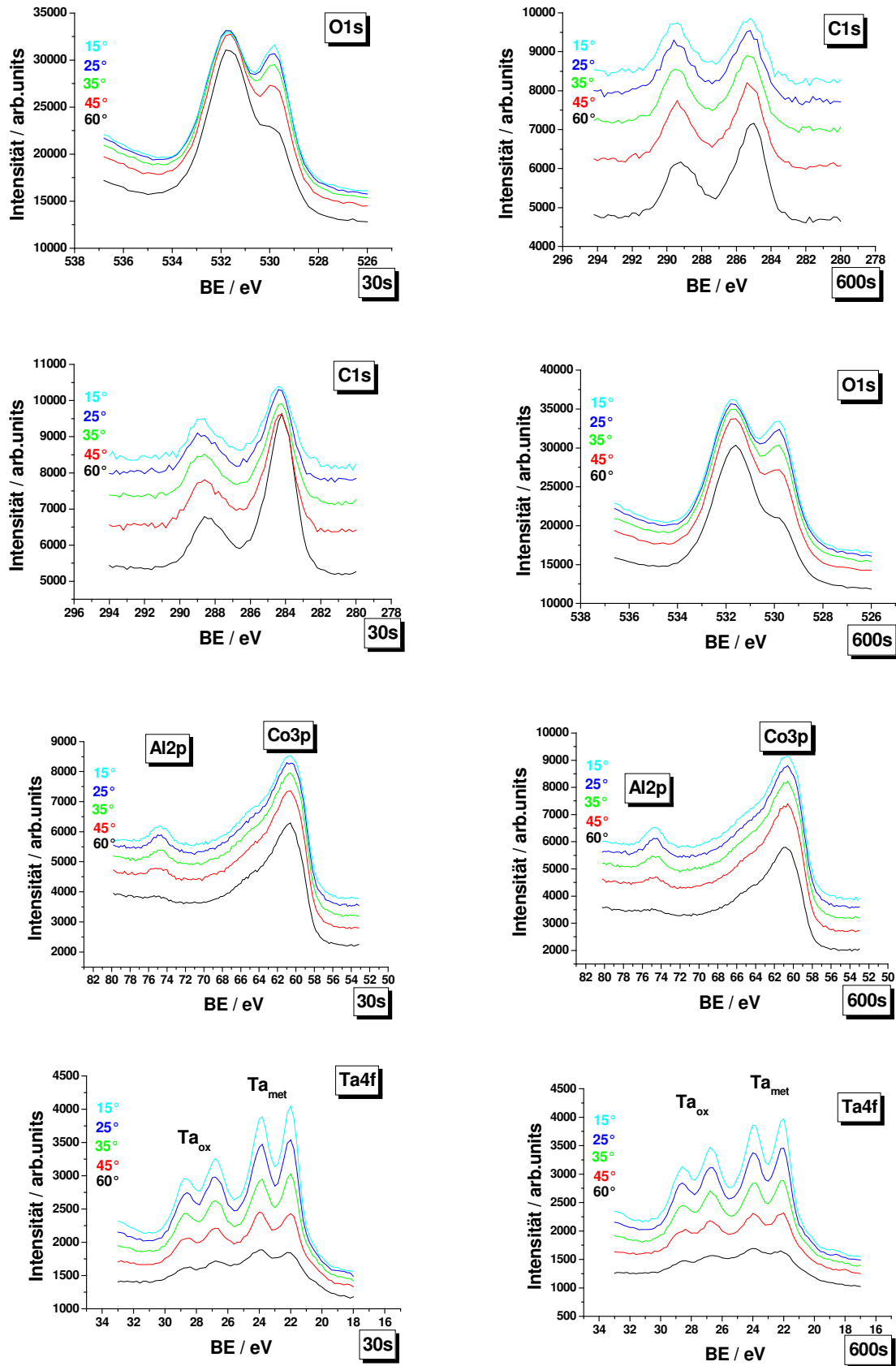


Abbildung 6.11

Die Spektren von O1s, C1s, Al2p, Co3p und Ta4f für die 30s ($\text{ECR}_{1,8}$; 30s) und 600s ($\text{ECR}_{1,8}$; 600s) ECR-Plasma-Oxidation

Tabelle 6.15

Die energetische Lage der gemessenen Photoelektronen in den oxidierten Proben mit ECR -Plasma

Probe	Aufladung gemäß C1s=285 eV	Die energetische Lage nach der Berücksichtigung der Aufladung / eV						
		Zweite Komp. des C1s	O1s		Co3p	Al2p	Ta4f	
							Ta _{ox}	Ta _{met}
ECR _{1,8; 30s}	0,1	289,5	531,6	529,8	60,6	74,9	26,5	21,9
ECR _{1,8; 600s}	0,1	288,7	531,6	529,7	60,7	74,8	26,5	21,9

6.2.2 ARXPS –Modellrechnung

6.2.2.1 Parameter

Modelliert man die Strukturen aus dem Kapitel 6.2.1.1, muss man neben den Startparametern (mittlere Atomvolumina und Abklinglängen (Kap.4.2.2.)), die schon im Kapitel 6.1.2.1 (Tab. 6.3 und 6.4) für verschiedene Kontaminationen, Aluminiumoxid, Aluminium gegeben wurden, die hinzufügen, die sich in den Schichten der Proben mit der Co –Deckschicht befinden. Zu diesen Verbindungen gehören CoO, Co(OH)₂, Co für die untersuchten Proben sowohl mit AlK α (Proben ECR_{20; 30s}, ECR_{20;60s}, und ECR_{20; 600s}) als auch MgK α (Proben ECR_{20; ~60s}, ECR_{20; 10s}), CoO(OH) (Probe ECR_{20;10s_a}) und Ta₂O₅, Ta mit obengenannten Co –Verbindungen für die MgK α -Strahlung für die Proben ECR_{1,8; 30s} und ECR_{1,8; 600s}.

Für alle Proben wurde die Stöchiometrie zwischen Al:O in Al₂O₃ als Randbedingung gegeben, deren Wert aufgrund der Referenzmessungen bestimmt wurde (Kap.6.1.2.1). Neben der festen Stöchiometrie im Aluminiumoxid wurde die Modellierung der Proben mit der dünnen Al –Schicht mit bestimmtem Verhältnis zwischen Ta:O im Tantaloxid (V) durchgeführt, um die Zahl der freien Parameter zu beschränken. Ähnlich dem Aluminiumoxid wurde die Ta₂O₅ –Referenzprobe gemessen, deren Verhältnis Ta:O gleich 0,42 die Grundlage für weitere Probenaufbaue -Modellierung geworden ist. Zusätzlich wurden im Fall beider Arten von den Anregungsquellen die Parameter für die Kontamination ohne Sauerstoff –Benzol (C₆H₆) hinzugefügt.

Tabelle 6.16

Die benutzten Parameter für die Quantifizierung der ARXPS –Daten bei der Anregung mit der AlK α -Quelle

Verbindung	a ³ / nm ³	Abklinglänge / nm			
		C 1s	O1s	Co3p	Al 2p
		Bindungsenergie			
		285 eV	531 eV	60 eV	73 eV
C ₆ H ₄ (OH) ₂	0,0099	3,07	2,55	3,53	3,50
C ₆ H ₆	0,0123	3,67	3,04	3,86	3,84
Co(OH) ₂	0,0086	-	1,70	2,35	2,33
CoO	0,0096	-	1,37	1,88	1,86
Co	0,0110	-	1,23	1,67	1,66
Al ₂ O ₃	0,0085	-	1,62	-	2,22
Al	0,0166	-	-	-	2,35

Tabelle 6.17

Die benutzten Parameter für die Quantifizierung der ARXPS –Daten bei der Anregung mit der MgK α -Quelle

Verbindung	a ³ / nm ³	Abklinglänge / nm				
		C 1s	O1s	Co3p	Al 2p	Ta4f
		Bindungsenergie				
		285 eV	531 eV	60 eV	73 eV	22 eV
C ₆ H ₆	0,0123	3,08	2,43	3,65	3,61	3,74
C ₆ H ₆ + C ₆ H ₅ COH	0,0120	2,95	3,50	2,33	3,47	3,47
CoO(OH)	0,0111	-	1,43	2,12	2,10	2,10
Co(OH) ₂	0,0086	-	1,37	2,03	2,01	2,08
CoO	0,0096	-	1,11	1,63	1,62	1,67
Co	0,0110	-	1,00	1,45	1,44	1,49
Al ₂ O ₃	0,0085	-	1,31	-	1,92	1,99
Ta ₂ O ₅	0,0128	-	0,95	-	-	1,41
Ta	0,0180	-	-	-	-	1,28

Tabellen 6.16 und 6.17 stellen die Parameter dar, mit denen die Modellierung der Probenaufbaue für die Proben mit der Co –Deckschicht durchgeführt wurden. Die Korrekturen λ_s (Kap.4.2.2) wurden genauso wie im Kapitel 6.1.2.2 ausgewählt, nämlich: für die C1s der Kohlenstoff aus der Kontamination, für Al2p mit Berücksichtigung zweier Peakfit –Komponenten für Al_{ox} aus dem Aluminiumoxid und für Al_{met} aus dem Al – Substrat. Die gleiche Situation bezieht sich auf Ta4f, für Ta_{ox} ist die Korrektur aus dem

Tantaloxid mitgenommen und für Ta_{met} aus dem metallischen Ta -Substrat. Die andere Situation tritt bei Co3p auf, in der die Korrektur λ_s abhängig von der benutzten Co - Verbindung ist.

6.2.2.2 Modellierung mit und ohne Peakfit

Analysiert man die Proben auf dem dicken Aluminiumsubstrat (Tab.6.8), wurden als die Probenaufbaue Kontamination/CoO/Co/ Al_2O_3 /Al oder Kontamination/CoO/ Al_2O_3 /Al angewendet. Ähnlich der Probe mit der natürlichen Oxidation ohne Deckschicht (Kap.6.1.2.2) kann man im Fall der mit Co bedeckten Proben die gleichen Verhaltensweisen in Bezug auf die Modellierung mit und ohne Peakfit-Komponenten des Aluminiumoxides beobachten.

Die Modellierung der Probenaufbaue ohne ausreichende Information ergibt keine sinnvollen Ergebnisse. In diesem Fall ist es nicht möglich, mit verschiedenen Startangaben eine eindeutige Lösung zu bekommen, weil man wie im Fall des natürlichen Al_2O_3 , im Bereich eines Wertes von RMS verschiedene Dicken von der Aluminiumoxidschicht bekommt. Die Dicke der Co-Schicht zeigt nicht solche Empfindlichkeit auf die Startangaben an. Die Instabilität der Ergebnisse ist durch die Menge von Sauerstoff in der Probe verursacht, der in allen Schichten oberhalb Al auftritt. Deshalb wurde die Aufspaltung des Aluminiums durchgeführt (Parameter der Peakfitt-Prozeduren sind im Kap.6.1.2.2), um zum Modell die Information zu liefern, die genauer bestimmt ist. Durch die Peakfitt-Prozeduren wurde der Teil des Al2p-Signals dem Sauerstoff O1s zugeschrieben, der nur die Information aus dem Aluminiumoxid ergibt. Peakfit wurden nicht für Cobalt durchgeführt, weil es eine sehr komplizierte Struktur wegen des Satellits und der möglichen Multiplet-Eigenschaften enthält.

Die Anwendung der erweiterte Information beschränkt einerseits den Wert von der Aluminiumoxidschicht –Dicke, und andererseits senkt sich die Dicke der Schicht (en) mit Co auch geringfügig.

Für die Proben mit dem dünnen Aluminiumoxid wurde der Ta4f angepasst, weil das Al-Signal nur einen oxidierten Peak anzeigt. Auch in diesem Fall stabilisiert die ausreichende Information von Ta4f die Lösung und gibt die eindeutigen Werte der Schichtdicken.

6.2.2.3 Systeme Co / Al₂O₃ / 20 nm Al

Probe Co / ~60 s Oxidation / 20 nm Al

Tabelle 6.18 stellt die Modellrechnungen für die Probe ECR_{20~60s} zusammen, die aufgrund der durchgeführten Analysen der ARXPS –Spektra im Kapitel 6.2.1.1 vorgeschlagen wurden.

Tabelle 6.18

Die vorgeschlagenen Modelle zur Modellierung des Probenaufbaus der Probe ECR_{20~60s}

Struktur Bezeichnung	Kontamination	Schichten				Substrat
1	C ₆ H ₆	Co(OH) ₂	CoO	Co	Al ₂ O ₃	Al
2	C ₆ H ₆ +C ₆ H ₅ COH	-	CoO	Co	Al ₂ O ₃	Al
3	C ₆ H ₆ +C ₆ H ₅ COH	-	CoO	-	Al ₂ O ₃	Al

Das erste Modell besteht aus der Kontamination ohne Sauerstoff, dem Cobalhydroxid, der Cobaltoxidschicht, dem Cobalt, der Aluminiumoxidschicht und dem Al –Substrat. In dem zweiten Probenaufbau zieht man den Sauerstoff auch in der Kontaminationsschicht in Betracht, CoO, Co und Al₂O₃ auf Al. Das letzte Modell berücksichtigt die Kontamination mit dem Sauerstoff, einer CoO –Schicht (ohne metallisches Co), Al₂O₃ und dem Aluminiumsubstrat.

Vergleicht man die Ergebnisse der Quantifizierung (Tab.6.19) der ARXPS –Daten mit verschiedenen Modellen, beobachtet man für alle die gute Anpassung in Form des gleichen RMS –Werts und der guten grafischen Fitts (Abb.6.12) zwischen experimentellen und berechneten Atomkonzentrationen mit dem Modell.

Tabelle 6.19

Die Ergebnisse der verschiedenen ARXPS –Modellrechnungen für die Probe ECR_{20~60s}

		Kontamination			Co(OH) ₂		CoO		Co	Al ₂ O ₃
	RMS	d _C nm	O %	F	d _{Co(OH)2} nm	O %	d _{CoO} nm	O %	d _{Co} nm	d _{Al2O3} nm
1	0,5	1,8	-	0,9	1,0	75	1,0	45	1,0	2,2
2	0,5	1,6	2	0,9	-	-	1,8	68	1,2	2,7
3	0,5	1,7	9	1,0	-	-	3,0	58	-	2,6

Alle Modelle zeigen auch vergleichbare Dicken der betrachtete Schichten (die Ausnahme: die Dicke der Aluminiumoxidschicht im Modell 1) an, denn wenn man die Dicke der Schichten mit Co im Modell 1 und 2 summiert, bekommt man die Dicke der

CoO-Schicht im Modell 3. Der Unterschied zwischen Modellrechnungen liegt in der Menge und der Verteilung des Sauerstoffs in der ganzen Struktur.

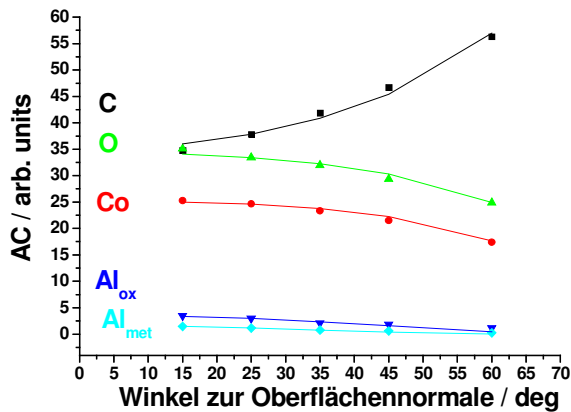


Abbildung 6.12

Die Anpassung zwischen experimentellen (Punkte) und berechneten Atomkonzentrationen mit der ARXPS –Modellrechnung (Linien) für Modell 3

Analysiert man die Ergebnisse der Modellierung mit dem Modell 1, muss die Stöchiometrie zwischen Co und O in der $\text{Co}(\text{OH})_2$ und CoO-Schicht betrachtet werden. Es ist zu beobachten, dass sich in der Cobalhydroxidschicht zu viel Sauerstoff befindet, die Menge von O in der Cobaltschicht nicht ausreichend ist und die Dicke von Al_2O_3 gesenkt im Vergleich zu anderen Modellen ist. Das Auftreten von drei Schichten mit Co und O verursacht die Zunahme der Freiheitsgrade pro Element (O und Co), beeinflusst deshalb die Dicke des unten liegenden Aluminiumoxids. Das bedeutet, dass das Fehlen der korrekten Lösung wegen eines unrichtigen Probenmodells verursacht ist.

Im dritten Modell berücksichtigt man nur eine Schicht von Cobalt als Cobaltoxid. Hier sind schon die richtigen Trends sichtbar, die die ARXPS –Messung anzeigt (siehe Kap.6.2.1.1), nämlich die Modellrechnung berechnet den Sauerstoff in der Kontamination. Die Senkung des Verhältnisses Co:O (in der Co –Schicht ist mehr O als Co) bestätigt die Vermutung, dass wegen der unkontrollierten Kontamination an der Luft und in der Untersuchungs-ARXPS-Kammer die nicht stöchiometrische Mischung Co:O entstanden ist. Jedoch betrachtet man die energetische Position des $\text{Co}3p$ –Peaks, beobachtet man die unterschiedlichen Lagen der Peaks bei 60° und 45° (Verschiebung zur höheren BE) zur Oberflächennormale im Vergleich zu den Winkeln 35° – 15° . Der Grund dazu kann sein, dass in der Probe zwei unterschiedliche Zustände des Cobalts entstanden.

Deshalb wurde zur Modellierung auch Modell 2 mit zwei verschiedene Co Schichten ausgewählt. Der Probenaufbau zeigt sowohl den Sauerstoff in der Kontamination als auch in der CoO-Schicht. An dieser Stelle muss bemerkt werden, dass zur Modellierung keine zusätzlichen Randbedingungen (z.B. Annahme, dass es in der Co-Schicht keine zusätzlichen Elemente wie O gibt) gegeben wurden, d.h. nach der In Gang-Setzung der Modellrechnung berechnet sie selbst die richtige Stöchiometrie der Elemente in den Schichten (nur das Verhältnis Al:O wurde festgehalten).

Zur Berechnung der CoO–Mischung wurden als Parameter (λ , a^3) die für das Cobaltoxid (anstatt für reines Co) benutzt, um den Einfluss des Sauerstoff zu berücksichtigen. Die Ergebnisse der Modellierung mit dem Modell 3 stimmen mit den TEM-Ergebnissen (siehe Kap.6.2.3.1) überein. Diese Methode zeigt nur eine Schicht mit Sauerstoff von $2,0 \pm 1,0$ nm Dicke weil die Kontamination ist nicht zu erkennen. Für den Probenaufbau: Kontamination/ metallisches Co mit Berücksichtigung der Anteil von O / Al_2O_3 / Al erkennt man, dass die Kontaminationsschicht ~ 4 nm dick ist. Eine solche Dicke ist nicht zu erwartet, denn wenn man die Beschränkungen der ARXPS –Methode betreffs der nachgewiesenen Tiefe (Kap.2) in Betracht zieht, könnte nicht das Aluminium–Signal nachgewiesen werden.

Prozesse in der Probe in den unterschiedlichen Zeiten der Plasma –ECR –Oxidation

Aufgrund der Analyse dreier Modelle für die oxidierte ~ 60 s Probe, die sich in der Tabelle 6.18 befindet, wurden zur Beschreibung der Proben in diesem Kapitel die Probenmodelle Kontamination/CoO/Co/ Al_2O_3 /Al und Kontamination/CoO/ Al_2O_3 /Al ausgewählt. Das Modell Kontamination(ohne Sauerstoff)/Co(OH) $_2$ /CoO/Co/ Al_2O_3 /Al wurde aufgrund einer zu großen Anzahl der Freiheitsgrade pro O und Co im Modell übergangen.

Die Ergebnisse für die Proben mit der ECR –Plasma –Oxidation stehen in der Tabelle 6.20. Bei jeder Probe wurden zwei Probenaufbaue angewendet, damit man die Ergebnisse aus der Modellierung vergleichen kann, und die am meisten wahrscheinliche Struktur auswählten, die die untersuchten Proben am besten beschreibt.

Zur Modellierung wurden auch die Modellrechnungen benutzt, die neben Kontamination, Aluminiumoxid und Aluminium eine nichtstöchiometrische Co:O Verbindung, Cobaltoxid und Co enthält. In diesem Fall kann man jedoch keine Anpassung bekommen, weil das Modell immer die Dicke des berechneten CoO als null setzt und die ganze Information in der nichtstöchiometrische Co:O –Schicht verschoben wurde. Die Ursache dazu liegt in dem Freiheitsgrad pro Element, mit anderen Worten die Einführung der zusätzlichen Schicht kann nicht nur mit der Information aus einem Spektrum beschrieben werden. Deshalb musste man im Modell ECR_{XX,Xs,2} eine Entscheidung treffen, welche Verbindung zur Beschreibung der nichtstöchiometrischen Co:O geeignet ist. Weil in dieser Schicht sehr viel Sauerstoff ist, wurde sie mit Parametern des stöchiometrischen Cobaltoxids charakterisiert.

Das erste Modell (Bezeichnung ECR_{XX,Xs,1}) besteht aus Kontamination / CoO / Co / Al_2O_3 / Al, das zweite (Bezeichnung ECR_{XX,Xs,2}) enthält anstatt zweier Schichten mit Co

nur eine Cobaltoxidschicht. Beide Modelle für jede Probe liefern Ergebnisse, die sowohl die guten RMS (Tab.6.20) als auch die gute grafische Anpassung (Abb.6.13) zeigen.

Tabelle 6.20

Die Ergebnisse der verschiedenen ARXPS –Modellrechnungen für die oxidierten Proben mit der ECR -Plasma –Methode und bedeckten Co –Schicht.

		Kontamination			CoO		Co	Al ₂ O ₃
	RMS	d _C nm	O %	F	d _{CoO} nm	O %	d _{Co} nm	d _{Al2O3} nm
ECR_{20, 10s},1	0,2	0,5	3	1,0	1,7	62	1,4	2,1
ECR_{20, 10s},2	0,4	0,6	30	1,0	3,0	48	-	2,0
ECR_{20, 30s},1	0,3	1,0	17	0,6	2,6	68	0,9	2,7
ECR_{20, 30s},2	0,3	0,7	38	1,0	3,5	55	-	2,6
ECR_{20, 60s},1	0,2	1,3	4	0,5	2,6	71	0,9	3,0
ECR_{20, 60s},2	0,3	0,8	34	0,9	3,5	57	-	3,0
ECR_{20, 600s},1	0,3	1,1	7	0,5	2,6	71	1,0	3,7
ECR_{20, 600s},2	0,3	0,7	44	0,9	3,7	55	-	3,7

In beiden Modellen ist für jede Probe zu erkennen, dass sie die gleichen Dicken der Aluminiumoxide anzeigen, die mit der Zeit der Oxidation des Aluminiums von 2,1 nm für 10s der Oxidation bis 3,7 nm für 600s ansteigen. Die Dicke der Schichten mit Co in der ersten Modellrechnung ist auch vergleichbar mit der zweiten, wenn man die Dicken der beiden Schichten addiert. Die Unterschiede entstehen bei der Analyse des Inhaltes von O in der Kontamination und ihrer Dicke, und auch in (der) Co -Schicht (en).

Die berechnete Al₂O₃ -Dicke für die kleinste Zeiten der Oxidationszeiten stimmt mit den Daten nach Gillies überein [Gil_115] (Abb.6.14). Längere Zeit der Oxidation führte an unseren Proben zu dickeren Aluminiumoxidschichten. Die Unterschiede der Ergebnisse für die ECR –Plasma –Oxidation zwischen beiden Experimenten nach Gilles und für die Proben ECR_{20, 10s} -ECR_{20, 600s} ergeben sich aus den verschiedenen benutzten Parametern während der Oxidation. Nämlich in unserem Fall wurde das ECR –Plasma -Experiment mit der Leistung 300 W und im Fall von Gilles mit 35 W durchgeführt.

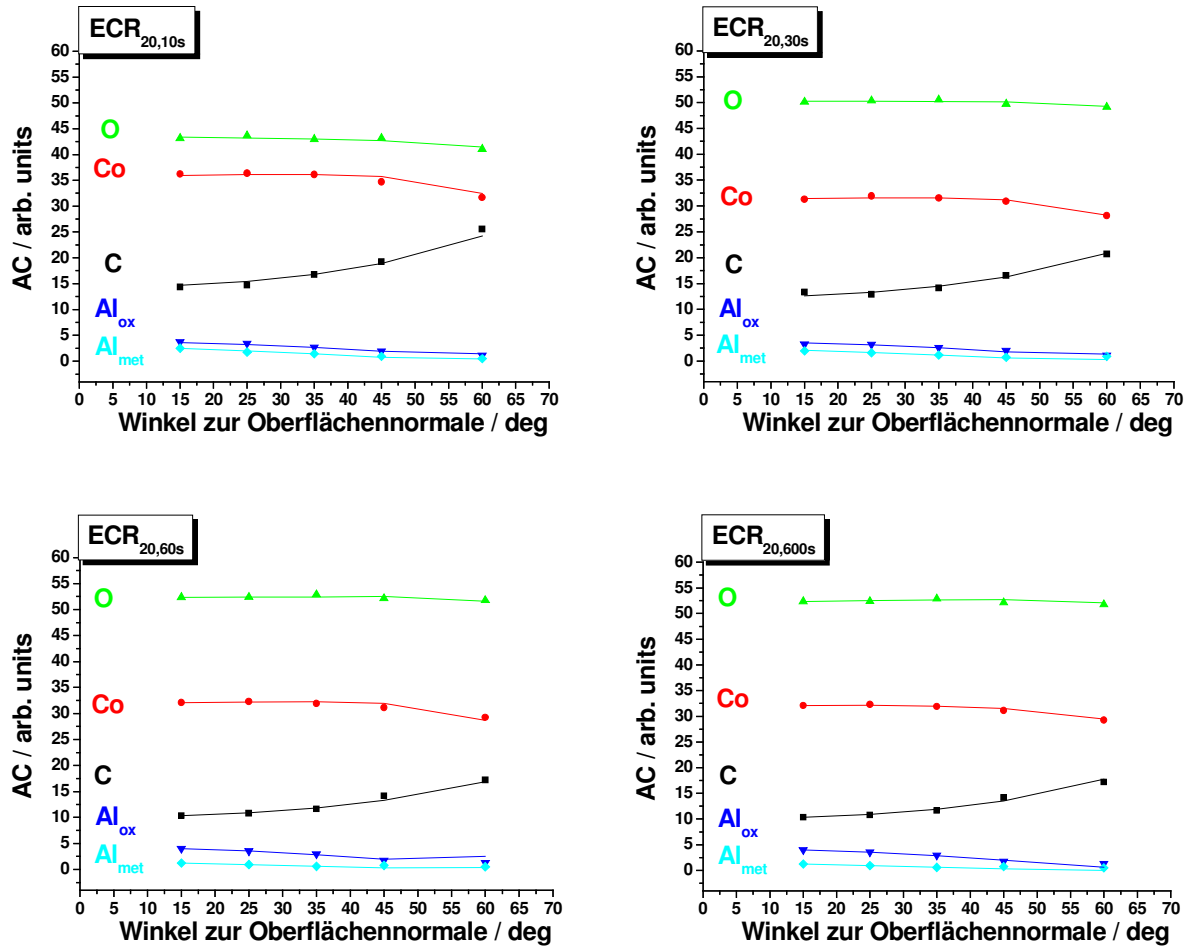


Abbildung 6.13

Die Anpassung zwischen experimentellen (Punkte) und berechneten Atomkonzentrationen mit der ARXPS –Modellrechnung (Linien) für Modell 2

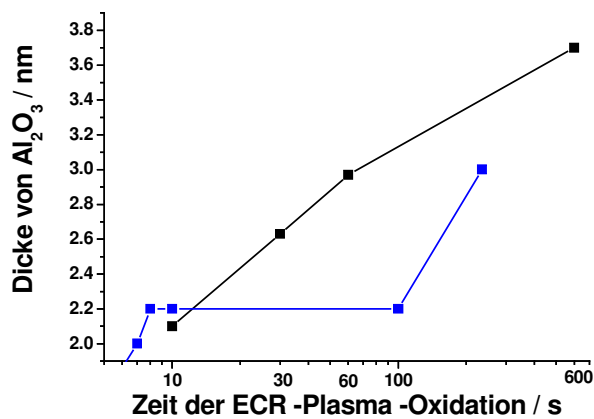


Abbildung 6.14

Die Dicken der Al_2O_3 –Schicht bekommen durch der ECR –Plasma –Oxidation:

(schwarze Punkte)- die ARXPS -Modellrechnung für die Proben $\text{ECR}_{20, \text{Xs}}$
(blaue Punkte)- TEM Ergebnisse nach Gilles [Gil_115]

Analysiert man die Ergebnisse des Modells $\text{ECR}_{20, \text{Xs}, 1}$ (mit Ausnahme von der Dicke der Al_2O_3 -Schicht) in der Tabelle 6.20, ist es klar, dass die drei Ergebnisse $\text{ECR}_{20, \text{Xs}, 1}$

$_{30\text{s},1}$ - $\text{ECR}_{20,600\text{s}}$ übereinstimmen und $\text{ECR}_{20,10\text{s},1}$ abweicht. Die Ursache liegt sowohl in den Herstellungsdaten als auch in der Art der Kontamination in der Probe.

Die Proben $\text{ECR}_{20,30\text{s},1}$ - $\text{ECR}_{20,600\text{s},1}$ zeigen die gleichen Dicken der Co (0,9 nm) und CoO (2,6 nm) –Schichten an, was man aufgrund der gleichen experimentellen Bedingungen erwartet, weil diese Proben als eine Serie hergestellt wurden. Die Probe $\text{ECR}_{20,10\text{s},1}$ weist andere Werte (Co –1,4 nm, CoO 1,7nm) aus. Die Ursache dazu ist die andere Zeit des Experiments. Die Unterschiede zwischen den Proben sind sichtbar in der Kontaminationsschicht. In allen Spektren des Kohlenstoffs (Abb.6.8) ist das Verhältnis des Peaks bei der höheren Bindungsenergie zu dem C1s bei 285 eV anders, was man durch den verschiedenen Inhalt des Sauerstoffs in der Kontamination der Proben ausweisen kann, und je größer die Intensität des Peaks bei der BE, desto mehr Sauerstoff soll in der Kontamination sein. Und tatsächlich ist zu beobachten, dass die Menge von Sauerstoff in der 30 s oxidierten Probe am größten und für die oxidierte Probe mit 10s am kleinsten ist. Solches Verhalten lässt sich nicht für die Ergebnisse aus dem Modell $\text{ECR}_{\text{XX},\text{XS},2}$ (eine Co –Schicht) beobachten. Dieser Fakt bestätigt so, dass die Modellrechnung $\text{ECR}_{\text{XX},\text{XS},2}$ besser zur Quantifizierung der ARXPS –Daten für die Proben mit der ECR –Plasma Oxidation und der Co-Deckschicht geeignet ist. Jedoch wenn man nur die Betrachtungen über die Dicke der Al_2O_3 stellt, ist sowohl die erste Modellrechnung als auch die zweite korrekt.

Alterungsprozesse von ECR- oxidierte Proben

In der Tab.6.21 wurden die Ergebnisse der Modellrechnungen dargestellt, die unterschiedliche Probenaufbaue betrachten. Die untersuchte Probe nach der Herstellung $\text{ECR}_{20,10\text{s}}$ und zwei Monate später $\text{ECR}_{20,10\text{s_a}}$ wurde mit Modell 1 (Kont./CoO/Co/ Al_2O_3 /Al) und Modell 2 (Kont./Co/ Al_2O_3 /Al) modelliert. Zusätzlich wurden die ARXPS –Ergebnisse der zweiten Messung mit der Modellrechnung 1“ (Kont./CoO(OH)/Co/ Al_2O_3 /Al) und 2“ (Kont./CoO(OH)/ Al_2O_3 /Al) überprüft.

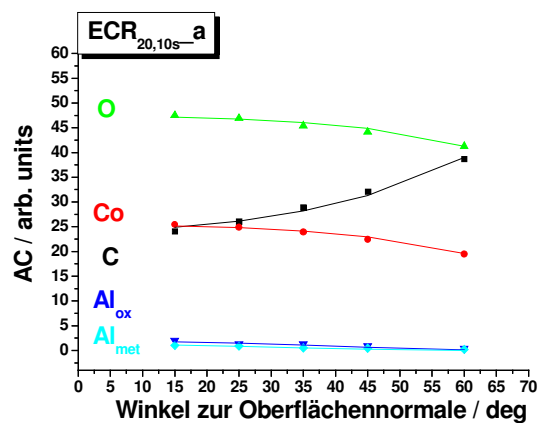
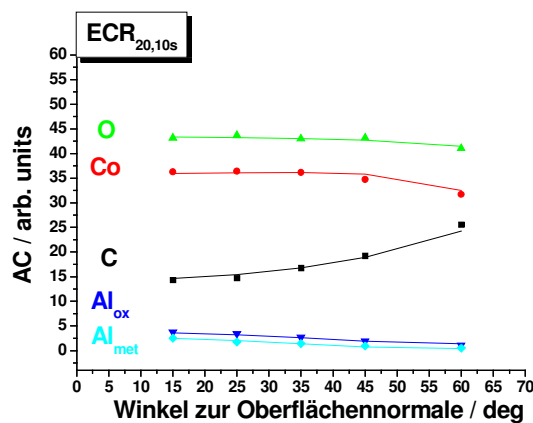
Die Ergebnisse der Modellierung für die Messung $\text{ECR}_{20,10\text{s}}$ wurden in dem Kapitel vorher diskutiert, deshalb wurde die weitere Diskussion auf die Messung $\text{ECR}_{20,10\text{s_a}}$ konzentriert.

Tabelle 6.21

Die Ergebnisse der verschiedenen ARXPS –Modellrechnungen für die oxidierten Proben mit dem ECR -Plasma und bedeckt mit der Co –Schicht.

		Kontamination			CoO		Co	Al ₂ O ₃
	RMS	d _c nm	O %	F	d _{CoO} nm	O %	d _{Co} nm	d _{Al₂O₃} nm
ECR _{20, 10s} _1	0,2	0,5	3	1,0	1,7	62	1,4	2,1
ECR _{20, 10s} _2	0,4	0,6	30	1,0	3,0	48	-	2,0
ECR _{20, 10s} _a_1	0,3	1,4	12	0,7	3,1	66	1,0	2,1
ECR _{20, 10s} _a_2	0,3	1,1	21	0,9	4,0	63	-	2,0
					CoO(OH)			
					d _{CoO(OH)} nm	O %		
ECR _{20, 10s} _a_1''	0,3	1,6	8	0,7	3,5	69	1,3	2,1
ECR _{20, 10s} _a_2''	0,3	0,9	21	1,0	5,5	48	-	2,1

Alle dargestellten Modellrechnungen zeigen eine gute Anpassung zwischen experimentellen und berechneten Atomkonzentrationen (Tab.6.5) an. Jedoch aufgrund der grafischen Darstellung oder des Werts der RMS kann man nicht feststellen, welches Modell besser ist. Darum muss man die Analyse der energetische Lage der ARXPS – Peaks (Tab.6.14, Abb. 6.10) betrachten, um die richtige Lösung zu finden.

**Abbildung 6.15**

Die Anpassung zwischen experimentellen (Punkte) und berechneten (Linien) Atomkonzentrationen mit der ARXPS –Modellrechnung für die Proben ECR_{20; 10s} und ECR_{20;10s_a}

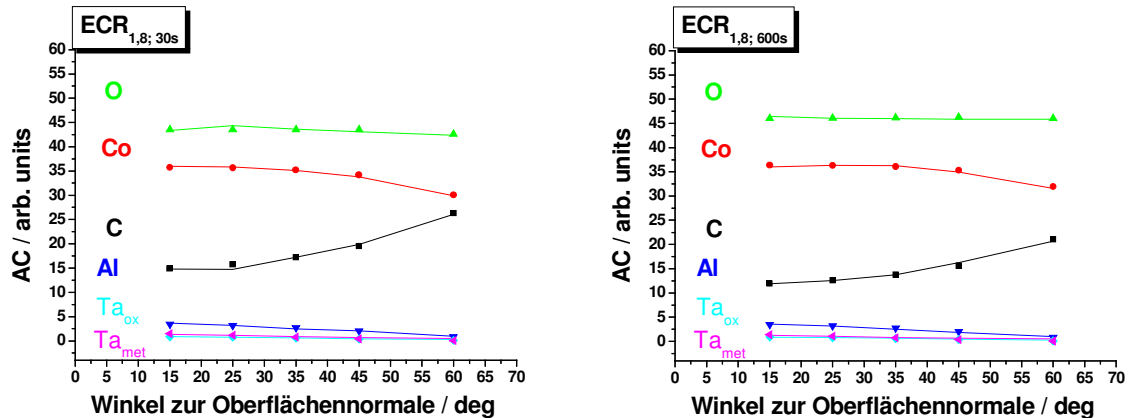
Alle Modellrechnungen (Tab.6.2) liefern die gleichen Dicken der Aluminiumoxidschicht (2,1 nm), und die Unterschiede betreffen die Schichten mit Co und die Menge des Sauerstoff in der Probe. Der Vergleich der Ergebnisse der Modellrechnung mit einer Schicht von CoO (ECR_{20, 10s_a_2}) und der Modellierung für die Proben mit

verschiedenen Zeiten der Oxidation $\text{ECR}_{20, \text{XXs}_2}$ (Tab.6.20, Kap.6.2.2.3) zeigt, dass der Inhalt von O in der Kontamination kleiner ist und das Verhältnis zwischen Co:O in der Cobaltoxidschicht gleich 0,6 ist. Die anderen Proben weisen nach Herstellung das Verhältnis von 1,1 ($\text{ECR}_{20, 10\text{s}_2}$) bis 0,7-0,8 ($\text{ECR}_{20, 30_2}$ - $\text{ECR}_{20, 600\text{s}_2}$) aus. Zusätzlich ergibt das Modell mit dem Probenaufbau Kont/CoO/Co/ Al_2O_3 /Al das Verhältnis Co:O in CoO 1:2. Deshalb wurden die ARXPS –Ergebnisse zwei Monate nach der Herstellung mit dem Probenaufbau modelliert, in dem sich anstatt CoO $\text{CoO}(\text{OH})$ befindet. Jedoch der Vergleich beider Probenaufbaue mit CoO und $\text{CoO}(\text{OH})$ ($\text{ECR}_{20, 10\text{s}_a_1}$ vs $\text{ECR}_{20, 10\text{s}_a_1}$ und $\text{ECR}_{20, 10\text{s}_a_2}$ vs $\text{ECR}_{20, 10\text{s}_a_2}$) bringt keine Verbesserung der Anpassung. Man erhöht nur die Dicke der $\text{CoO}(\text{OH})$ –Schicht. Nur aufgrund der Ergebnisse aus der Modellierung kann man keine eindeutige Lösung bestimmen.

6.2.2.4 Systeme Co / Al_2O_3 / 1,8 nm Al / Ta

Gemäß der Analyse der ARXPS -Spektre im Kapitel 6.2.1.2 wurde die erste Modellierung der beiden Proben mit dem Probenaufbau Kont./CoO/ Al_2O_3 / Ta_2O_5 /Ta durchgeführt. Jedoch liefert das Modell keine eindeutige Lösung, weil es mit verschiedenen Startangaben möglich ist, im Bereich eines Werts der RMS die richtige Lösung mit verschiedenen Kombinationen der Dicken der Schichten zu bekommen. Die andere Situation zeigt das Modell mit Kont./CoO/Co/ Al_2O_3 / Ta_2O_5 /Ta an. Die Quantifizierung ergibt die Ergebnisse, die in der Tabelle 6.22 stehen. Die Modellierung weist gute graphische Anpassung (Abb.6.16) zwischen dem Experiment und der ARXPS –Modellrechnung aus. Die Analyse der ARXPS –Signale beider Proben mit unterschiedlichen Zeiten der ECR -Plasma -Oxidation zeigt geringe Unterschiede, und auch im Fall der ARXPS -Modellierungen ist das sichtbar. Die Modellrechnungen ergeben sowohl die gleiche Dicke der Aluminiumoxidschicht (1,6 nm) als auch die anderer Schichten. Aufgrund der Modellrechnungen kann man feststellen, dass schon bei der 30s Oxidation mit dem ECR –Plasma die ganze Schicht von Al oxidiert wurde, und die längeren Zeiten der Oxidation bringen keine Änderungen der Struktur der Probe.

Der Probe $\text{ECR}_{1,8; 600\text{s}}$ wurde auch mit den anderen Methoden (XRTEM, EDX) untersucht, damit man mehr über die Oxydationsprozesse erfährt und die Richtigkeit der Ergebnisse aus der ARXPS –Modellrechnung überprüfen kann. Sie wurden im Kapitel 6.2.3.2 dargestellt.

**Abbildung 6.16**

Die Anpassung zwischen experimentellen (Punkte) und berechneten (Linien) Atomkonzentrationen mit der ARXPS –Modellrechnung für die Proben ECR_{1,8; 30s} und ECR_{1,8; 600s}

Tabelle 6.22

Die Ergebnisse der ARXPS –Modellrechnungen für die oxidierten Proben mit dem ECR - Plasma auf dem Ta –Substrat und bedeckt mit der Co –Schicht.

		Kontamination			CoO		Co	Al ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅
	RMS	d _C nm	O %	F	d _{CoO} nm	O %	d _{Co} nm	d _{Al2O3} nm	d _{Ta2O5} nm
ECR _{1,8; 30s}	0,3	0,5	4	1,0	1,1	69	1,4	1,6	1,3
ECR _{1,8; 600s}	0,2	0,4	6	1,0	1,2	66	1,4	1,6	1,4

6.2.3 Vergleich mit anderen Methoden

Zur Untersuchung wurde das Analytische Transmissionselektronenmikroskop (TEM) Tecnai F30 der Firma FEI bei 300 kV Beschleunigungsspannung benutzt, ausgerüstet mit Schottky-Feldemitter, Super-TWIN Objektivlinse (Punktauflösung: 0,2 nm), bei EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) wurde der Gatan Imaging Filter GIF 200 benutzt und für EDXS (Energy Dispersive X- ray Spectroscopy) der Si-Detektor.

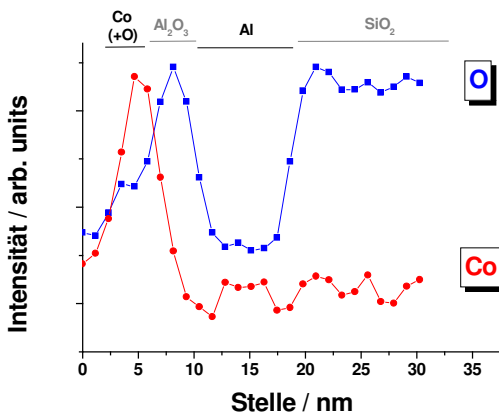
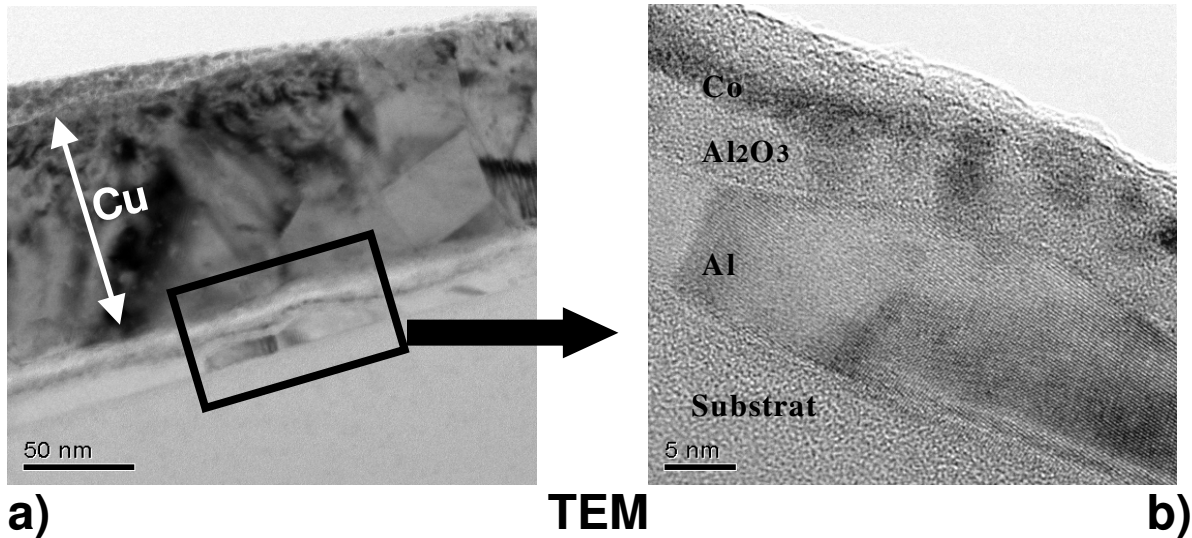
Die Auswertung der TEM -Messdaten erfolgte mit dem Programm: Gatan Digital Micrograph 3.6.

Beide Proben wurden zur Untersuchung präpariert: bedeckt mit einer 100 nm Cu – Deckschicht und durchgeschnitten mit der Focused Ion Beam (FIB)-Maschine der Firma FEI / Philips.

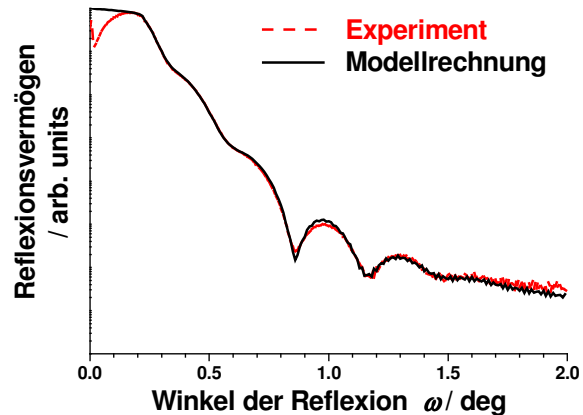
Die Messanlage der XRR –Messungen wurde im Kapitel 6.1.3.2 beschrieben.

6.2.3.1 TEM, EELS; XRR für die Probe Co / ~60 s der Oxidation / 20 nm Al

Auf den TEM –Bilder (Abb.6.17) ist zu erkennen, dass Aluminium oxidiert wurde. Darüber hinaus ist die Dicke für Aluminium nicht gleichmäßig, und man sieht kleine Hügel. Über Aluminium gibt es Aluminiumoxide. Die nächste Schicht vertritt Kobalt. Hier sehen wie die schwarzen Flecken, die Kristalline repräsentieren, aber sie sind nicht gleichmäßig verteilt (Abb.6.17 - TEM_b).



c) EELS



d) XRR

Abbildung 6.17

Die Ergebnisse der Untersuchungen für die Probe $\text{ECR}_{20\sim 60\text{s}}$ mit TEM, EELS und XRR

Aus der EELS- Methode erkennen wir zusätzlich, dass es in der Co-Schicht auch Sauerstoff gibt. Deshalb muss diese Schicht in der Modellierung als eine Verbindung Co und O berücksichtigt werden. Das bestätigen die Ergebnisse der ARXPS –Modellierung, die neben der Co –Schicht (vergleich mit Abb.6.17 - TEM_a) eine Co-O Mischschicht ergeben. Analysiert man den Verlauf der Intensitäten von O und Co bei EELS unter der

Co-Schicht, ist zu beobachten, dass der nächste Bereich reich an O ist. Es kann dem Aluminiumoxid zugeschrieben werden. Die weitere Abnahme des O-Signals beschreibt die Al-Schicht. Darunter liegt das SiO_2 -Substrat (nochmaliger Anstieg von O).

Die Auswertung der XRR –Daten wurde mit dem Modell $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ durchgeführt. Zwischen der experimentellen (rote Linie) und berechneten (schwarze Linie) Kurve ergibt sich eine gute Anpassung. Die Tabelle 6.23 zeigt die Zusammenstellung der erhaltenen Werte mit drei Methoden. Es ist zu beobachten, dass alle Werte in einer guten Übereinstimmung stehen.

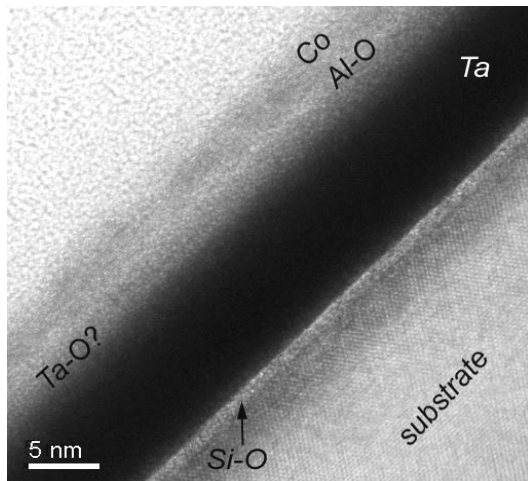
Tabelle 6.23

Die Ergebnisse der ARXPS –Modellrechnung, TEM und XRR für die Probe $\text{ECR}_{20\sim 60\text{s}}$

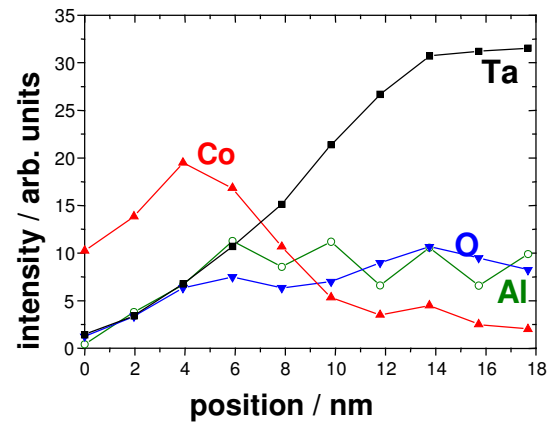
	CoO	Co	Al_2O_3
	d_{CoO} nm	d_{Co} nm	$d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ nm
ARXPS Modellrechnung	1,8	1,2	2,7
TEM	$2,0 \pm 1,0$		$2,0 \pm 0,5$
XRR	3,4		1,0

6.2.3.2 HRTEM, EDX; AFM für die Probe Co / 600 s der Oxidation / 1,8 nm Al / Ta

Im Hochauflösungsbild von TEM (Abb.6.18) ist die substratseitige Kante der Ta-Schicht scharf abgebildet, die gegenüberliegende (Co-seitige) Kante hingegen sehr „verwaschen“. Da der Massendickkontrast bei der Ta-Schicht dominiert, deutet diese Verwaschung auf eine geänderte Dichte in diesem Bereich hin, evtl. handelt es sich dabei um Ta-Oxid. Trotz der Tatsache, dass keine scharfen Grenzflächen zu erkennen sind, lassen sich folgende Schichten erkennen: Co, Al-O, Ta-O, Ta. Das ist in Übereinstimmung mit den ARXPS-Ergebnissen. In der Co –Schicht sind es auch kleine Kristallite zu erkennen. Nach der ARXPS –Messung finden wir die Ta Schicht/Tantaloxid/Aluminiumoxidschicht/Kobalt/Kobalt+Sauerstoff-Schicht. Die Kobaltschicht mit Sauerstoff ist nicht beim TEM-Bild zu beobachten. Jedoch zeigt das EDX-Intensitätsprofil, dass zusammen mit der Co-Intensität die Sauerstoff-Intensität ansteigt. Daraus ergibt sich, dass in einer Schicht zusammen mit dem Co Sauerstoff sein muss. Die Abnahme der Intensität von Co ist mit dem gleichzeitigen Anstieg des Al und O – Al_2O_3 verbunden, und die Intensität von Ta nimmt weiter langsam zu. Das zeigt an, dass die reine Ta-O Schicht dem reinen Ta vorangeht.



HRTEM



EDX

Abbildung 6.18

Die Ergebnisse der Untersuchungen für die Probe $\text{ECR}_{1,8;600\text{s}}$ mit XRTEM, EDX

Tabelle 6.24 stellt die Ergebnisse aus der ARXPS-Modellrechnung und dem HRTEM –Verfahren dar, die Übereinstimmung anzeigend.

Tabelle 6.24

Die Ergebnisse der ARXPS –Modellrechnung und XRTEM für die Probe $\text{ECR}_{1,8;600\text{s}}$

	CoO	Co	Al_2O_3	Ta_2O_5
	d_{CoO} nm	d_{Co} nm	$d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ nm	$d_{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ nm
ARXPS Modellrechnung	1,2	1,4	1,6	1,4
HRTEM	$2,2 \pm 0,2$		$1,4 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,5$

Kapitel 7.

Fe –Einkristall

Die Segregations- und Diffusionsprozesse nichtmetallischer Kontaminationen an der Oberfläche der Übergangsmetalle sind das Thema zahlreicher Publikationen. Zu den häufig beschriebenen T-Metallen gehört Eisen. Oft Fe–Kristall enthält in seinem Volumen die natürliche Verunreinigungen wie z.B.: C, O, S, N, die an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur der durchgeführten Prozesse segregieren. Die Anordnung der segregierten der Art der Atome an der Oberfläche und der mögliche erreichbare Bedeckungsgrad der Metalloberfläche sind abhängig von der kristallinen Orientierung des untersuchten Stoffes. In der Literatur findet man viele Daten betreffs der Kinetik der Segregationsprozesse sowohl an polykristallinem Eisen [Gra_116, Eis_117] als auch an Eisen –Einkristallen (Orientierung (111)- [Ara_118-120, Nar_121], (110)- [Ara_122] und (001)-[Zha_123, Fuj_124]). Jedoch in keiner Veröffentlichung werden die Ergebnisse der Segregation im Licht der ARXPS –Spektroskopie und ihre Quantifizierung dargestellt.

Der Zweck der Untersuchung ist die Modellierung der ARXPS –Daten für den Probenaufbau S / Fe mit der Modellrechnung. Als Ausgangsstoff wurde der Fe-Einkristall mit der orientierten (001) Oberfläche ausgewählt, an dem die Schwefel –Segregation durchgeführt wurde. Die Auswahl dieser Orientierung ist damit begründet, dass in diesem Fall die Sättigung mit Schwefel bei dem Bedeckungsgrad gleich 0,5 und einer S-Monolage (ML) erreicht wird [Fuj_124]. Es entsteht die stabile Oberfläche, an der der Schwefel die regelmäßige Struktur Fe(100)c(2×2)-S bildet.

7.1 Experimentelle Bedingungen

Der Eisen-Einkristall wurde mit dem Laue –Verfahren zum Zweck der Bestimmung der genaueren Struktur untersucht. Die Laue-Daten ergeben die kubische raumzentrierte Struktur mit der Gitterkonstante gleich 0,287 nm.

Die Untersuchung der Segregations-Prozesse auf dem polierten Fe -Kristall wurde in folgenden Schritten durchgeführt:

1. Glühen der Probe bei niedrigen Temperaturen (bis 400°C) und Sputtern zum Zweck der Entfernung der Raubanteil der inneren Kontaminationen (C, O, N)
2. Glühen der Probe bei Temperaturen zwischen 500°C – 600°C, zur Segregation einer Schwefel –ML an der Oberfläche.

Die Messung der Temperatur während des Experiments wurde mit dem Pyrometer –Thermopil INFRAplus TYP R2510/70 der Firma „BARTEC Messtechnik und Sensorik GmbH“ durchgeführt. Die Anlage arbeitet in dem Spektralbereich 0,85-1,8 μm , für den der Emissionsgrad des untersuchten Stoffes angegeben werden muss. Die polierten Fe-Oberflächen sind durch den niedrigen Emissionsgraden zwischen 0,1 –0,4 charakterisiert. Damit die Temperatur richtig gemessen wird, wurde die Eichung des Pyrometers gegen ein Ni-Cr –Thermoelement ausgeführt. Während der Messung wurde mit der Eich-Laser des Pyrometers auf die Mitte der Probe eingestellt, und langsam wurde die Ausheizung des Stoffes bei dem Druck $4,5 \times 10^{-7}$ mbar in der Präparationskammer durchgeführt. Die Abbildung 7.1 stellt die experimentellen Eichkurven dar.

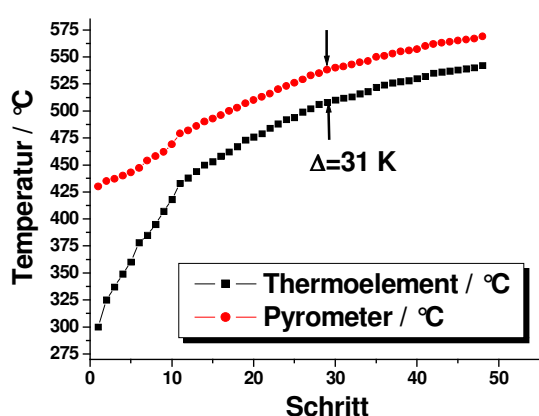


Abbildung 7.1

Die Eichkurven des Pyrometers gemäß dem Thermoelement bei der Glühung

Es ist zu beobachten, dass im Bereich bis 480 °C beide Kurven voneinander abweichen und keine regelmäßige Differenz anzeigen. Solche Erscheinungen sind durch den Strahlungsfehler verursacht. Weil der Messkörper nicht nur unter Einfluss von Wärmeströmen steht, spielen Strahlungsprozesse von reflektierenden Körpern auch eine Rolle. Ab der Temperatur 480 °C an dem Pyrometer entsteht Gleichgewicht zwischen Absorption, Emission und Wärmefluss an der Probe, und die konstante Differenz zwischen beiden Messgeräten ist zu erkennen. Das Pyrometer zeigt immer die höhere Temperatur um $\Delta=31$ K als das Thermoelement, also im für uns interessanten Bereich bei der Schwefel-Segregation (die größere Temperaturen als 500 °C) muss die Ablesung des Pyrometers um -31 K korrigiert werden.

Um die Schwefel –Monolage an der Fe–Oberfläche zu erreichen, wurde als erste Schritte die Probe von den Verunreinigungen (wechselnd: Segregation bei niedrigen Temperaturen (~ 400 °C) und Sputtern mit Ar^+ bei der Energie 3,5 keV) gereinigt (Tab.7.1, Schritt 1-6). Zwischen den Schritten wurde die Oberflächenkonzentrationen mittels XPS bestimmt. Nach der Entfernung der inneren Kontaminationen wurde Schwefel segregiert (Tab.7.1, Schritt 7-8).

Der Bedeckungsgrad der Fe-Oberfläche mit der Schwefel-Monolage hängt von den Behandlungsparametern ab: von der Temperatur und der Zeit der Glühung. Die ARXPS-Messungen wurden also sowohl nach dem Schritt 7 als auch 8 ausgeführt, um zu überprüfen, ob an der Oberfläche der Sättigungszustand von Schwefel erreicht wurde. Die Bedingungen der ARXPS-Untersuchung sehen folgendermaßen aus: die Anregungsquelle -MgK α , Energieauflösung bei der Passenergie 46,95 eV, Messwinkel zur Oberflächennormale: 15°, 35°, 45°, 50°, 60°.

Tabelle 7.1

Die experimentellen Prozeduren, die zur Segregation der Schwefelmonolage an der Fe – Oberfläche führen

		Schritt							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Sputtern 3,5 keV Ar⁺ Zeit/ min		10	5		10		10		
Glühung	Zeit /min			60		90		25	120
	Temp./°C			300		396		547	553

Nach der Wärmebehandlung wurde der Kristall abermals mit der Mikrodiffraktometrie-Methode untersucht, weil eine Änderungen des Aussehens der Oberfläche der Probe erkennbar war. Die Untersuchung der Probe nach dem Glühen und dann nach dem Sputter der Oberfläche mit der XPS-Methode zeigt an, dass man durch die Zerstäubung die segregierte Elemente aus der Oberfläche gänzlich entfernen kann. Das bestätigt, dass in dem Kristall keine Korngrenzflächen entstanden, die dicht mit den Verunreinigungen bedeckt wurden.

7.2 ARXPS-Messungen und Quantifizierung der Ergebnisse

Die ARXPS-Untersuchungen der Probe nach dem 7. und 8. Schritt der Glühungsprozeduren (Tab.7.1) ergeben sowohl in der energetischen Lage des Peaks als auch in ihrer Form die gleichen Ergebnisse. In der Abbildung 7.2 steht die grafische Darstellung der erreichten Signale als Beispiel für die Messung nach dem Schritt 8 (Tab.7.1). Aus der Analyse der Verteilung der Intensitäten der Peaks bei den Winkeln kann man feststellen, wie die Struktur des Probenaufbaus aussieht. Die Intensität des Schwefel –Peaks ist bei dem streifenden Winkel zur Oberfläche (z.B.:60°,..) größer als bei 50° und nimmt bei den abnehmenden Winkeln ab (Winkel nah der Oberflächennormale). Beim Fe-Signal ist zu beobachten, dass sich mehr Fe im Volumen des Kristalls als an der

Oberfläche befindet. Diese Erscheinung bestätigt die Existenz einer S-Schicht an der Eisen-Oberfläche.

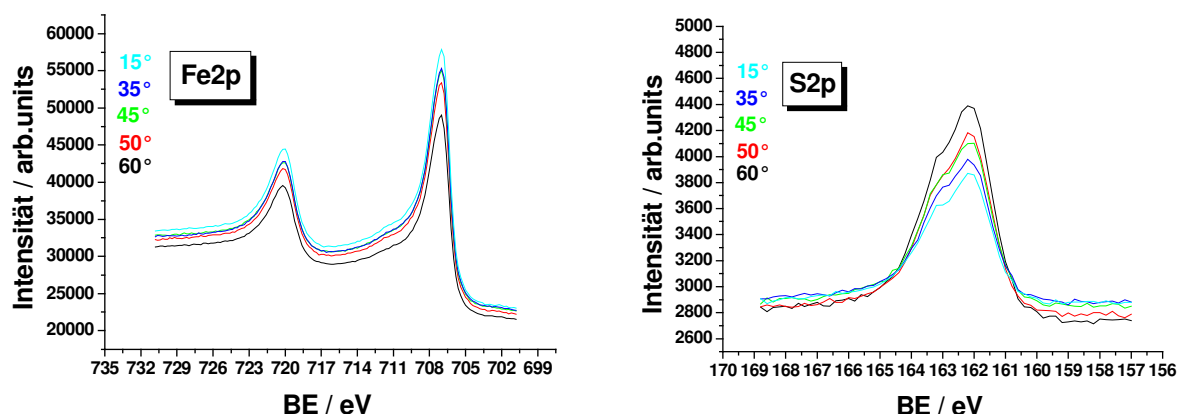


Abbildung 7.2

Die experimentellen ARXPS –Spektre von Fe2p und S2p nach dem Schritt 8 (siehe Tab.9.1), gemessen zur Oberflächennormale

In der Tabelle 7.2 wurden die energetischen Lagen der Peaks und die Werte von FWHM (Full Width of Half Minimum) der Peaks dargestellt. Zwischen beiden Messungen gibt es keine Unterschiede. Aufgrund der Literaturdaten kann man sowohl in der AES (Auger Electron Spectroscopy) [Ara_120] als auch in der XPS [Pan_125] –Spektroskopie bemerken, dass die verschiedenen chemischen Zustände (absorbierte-S, FeS, FeS₂) des Schwefels an der Fe-Oberfläche mit der unterschiedlichen Lage der BE und Breite (FWHM) der Peaks charakterisiert werden. Daraus kann man folgern, dass sich nach beiden Schritten der Glühung der Schwefel im gleichen Zustand befinden muss.

Tabelle 7.2

Die Lage der Peaks aufgrund des ARXPS –Experiments nach zwei Stufen der Glühung des Kristalls zum Zweck der Schwefel-Segregation

des Kristalls zum Zweck der Schwermetallsegregation				
	Energetische Lage / eV		FWHM	
	Glühung bei			
	547 °C	553 °C	547 °C	553 °C
Fe2p	707,0	707,0	2,4	2,4
S2p	162,1	162,1	2,3	2,3

Die Quantifizierung der experimentellen Daten mit dem ARXPS-Modell wurde auf den Voraussetzungen (Start- (Rand)bedingungen und Ausgangsparameter) gegründet, die nicht nur direkt aus den ARXPS –Messungen resultieren (gemessene Atomkonzentrationen, Probenaufbau), sondern auch daraus, was in der Literatur betreffs der S –Segregation an der Fe (001) –Oberfläche beschrieben wurde [Zha_123, Fuj_124]

(Anordnung der S-Atome auf der Eisen-Oberfläche und daraus resultierende Maße wie z.B. Dicke der S-Monolage (Randbedingung), Bedeckungsgrad).

Es ist bekannt, dass bei der Schwefel –Segregation an der Fe–(001)–Oberfläche die S–Atome die bestimmte Absorption-Stellen gemäß dem Muster $c(2 \times 2)$ (Abb.7.3) besetzen dürfen und eine Monolage bilden. Folgendessen kann der Bedeckungsgrad der Oberfläche maximal 0,5 herausbringen und zeigt den Sättigungszustand an. Kennt man die Struktur der Elementarzelle (kubische Raum-Zentriert) und ihre Parameter ($a=b=c=0,287 \text{ nm}$), kann die Anzahl der segregierten S-Atome an der Oberfläche (001) bestimmt werden, und sie ist gleich $6 \times 10^{-18} \text{ Atom/m}^2$.

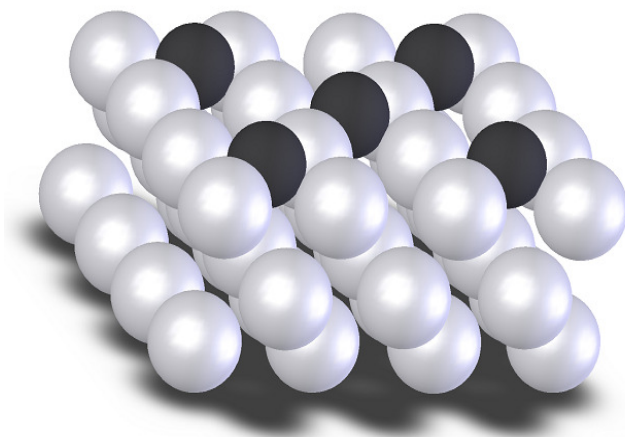


Abbildung 7.3

Die Verteilung der S –Atome (schwarze Atome) an der Oberfläche von dem Fe –(001) –Einkristall (weiße Atome)

Die Ergebnisse aus der Segregation des Schwefels an der Fe –Oberfläche können mit dem Probenaufbau S / Fe modelliert werden. Die Dicke der S –Schicht (d_s), der Bedeckungsgrad der Fe –Oberfläche mit dem Schwefel und die Konzentration der Elemente ($C_{x,i}$) (siehe Kap.4.2.2.) (Fe und S) in der S –Schicht und dem Fe –Substrat sind die Größen, die als Ergebnis der Quantifizierung erwartet wird.

Im Zusammenhang damit, dass die Atomkonzentrationen (AC) des Schwefels sehr klein im Vergleich zu Atomkonzentrationen des Eisens sind, wurde bei der Berechnung die Randbedingung für die S –Schicht –Dicke gegeben. Die d_s wurde festgehalten, und nur die Konzentrationen der Elemente in der Schicht, im Substrat und Fraktion wurden freigelassen.

Um die Dicke der S-Monolage zu berechnen, muss man eine Beziehung zwischen der Fläche von S-Monolage und Fe im Volumen herausbekommen. In einer Elementarzelle von Fe (Abb.7.4) ist eine Monolage (ML2) von Fe und zwei Anteile der Monolage ML1 und ML3 zu erkennen. Die S-Schicht hat die Lage gemäß Fe-1ML (Bereich **A** in der Dar. 7.4) analog der ersten Monolage (1ML) zu der 2 ML(Bereich **B** in der Dar. 7.4) in der Fe-Elementarzelle. Jedoch die S-Atome haben andere Atomradien

und die Anzahl der Atome in der Schwefel-Monolage ist halb so groß. Deshalb muss man die prozentuelle Menge von S-Atomen in Fe-1ML eingeben, damit die statistische Verteilung der Atome beider Arten in dem als A bezeichneten Bereich bestimmt wird. Im Bezirk **A** wurde 31% von Schwefel berechnet, was nach der Berücksichtigung der Abstand **A** zwischen S-Fe Atomen 0,034 nm ist. Addiert man den berechneten Anteil und „die Menge“ von S-Atomen oberhalb die Fe-Oberfläche, ergibt die Dicke der S-Monolage gleich $d_s=0,14$ nm.

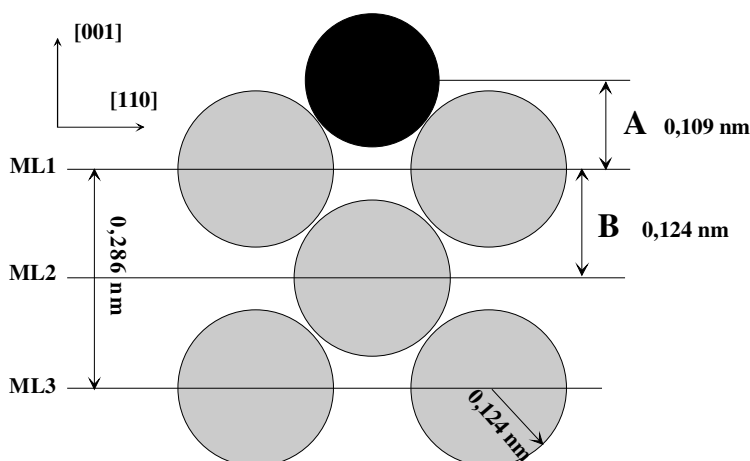


Abbildung 7.4

Die Struktur von S (schwarze Atome) an der Fe-Oberfläche (graue Atome) nach dem Fujita [Fuj_124]

Beginnt man mit der Quantifizierung, wurden sowohl die gesuchten Parameter als auch die Randbedingungen zu einer Zahl nach dem Komma beschränkt. Der Grund liegt dazu darin, um den Einfluss der Messungenauigkeiten und den Fehler aus der Modellierung zu vermeiden, der bei sehr dünne Schichten bedeutend kann sein.

Beginnt man mit der Quantifizierung und bestimmt die Ausgangsparameter zur Modellierung (a_M^3 , AL, λ_S -Korrekturen), entsteht eine Frage, welche Parameter im Fall der S-Monolage mitgenommen werden sollen.

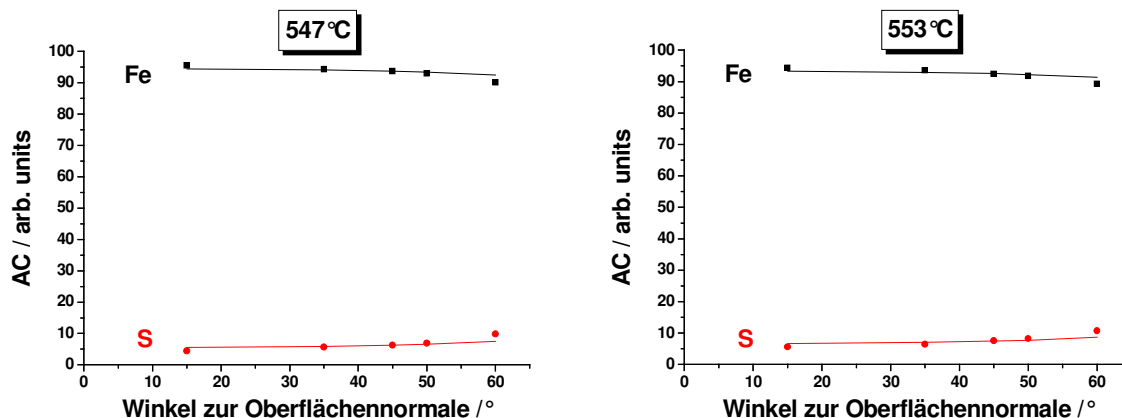
Die erste Modellrechnung für die Ergebnisse der ARXPS –Messungen nach den Schritten 7 und 8 (Tab.7.1) wurde mit dem Parameter aus der Tabelle 7.3 untersucht. In diesem Fall wurde die S-Schicht als eine massive Substanz mit der Dichte betrachtet.

Die Ergebnisse der Modellierung (Abb.7.5) ergeben jedoch keine gute Anpassung. Die graphische Anpassung soll im Fall einfacher Strukturen sehr gut aussehen, weil die kleine Anzahl der Freiheitsgrade pro Element und eine kleine Menge der Parameter in der Modellierung verwendet werden. Für die streifenden Winkel fehlt die Anpassung zwischen experimentellen und berechneten Atomkonzentrationen. Quantitativ (Tab.7.4) ist in beiden Fällen zu viel Schwefel in der Eisen-Schicht, und der Bedeckungsgrad der Fe – Oberfläche mit dem Fe ist zu groß. Die Zugabe der Randbedingung, dass in der Fe-Schicht kein Schwefel sein kann, verschlechtert nur die Anpassung.

Tabelle 7.3

Die Parameter zur Quantifizierung der ARXPS-Daten

	a_M^3 / nm^3	AL / nm		λ_s / nm	
		S2p	Fe2p	S2p	Fe2p
S -Schicht	0,0257	2,58	1,53	2,58	0,86
Fe -Substrat	0,0118		0,86		

**Abbildung 7.5**

Die Ergebnisse der ARXPS –Modellrechnung für die Parameter aus der Tab.7.3
(Punkte –experimentelle AC; Linie – berechnete AC)

Tabelle 7.4

Die Ergebnisse der Modellierung mit dem ARXPS –Modell bei den Parametern aus der Tabelle 7.3

Behandlung	Struktur	Dicke der S-Schicht	Bedeckungsgrad	AC der Elemente /%	
				S2p	Fe2p
547 °C	S -Schicht	Fest=0,1 nm	1,0	100,0	
	Fe -Substrat			8,6	91,4
553 °C	S -Schicht	Fest=0,1 nm	1,0	100,0	
	Fe -Substrat			11,1	88,9

Daraus kann man schlussfolgern, dass die S –Monolage nicht mit dem Parameter des massiven Stoffes beschrieben werden kann. Diese Schicht ist zu dünn, um die herausgehenden Fe-Photoelektronen durch die S –Schicht zu schwächen. Deshalb werden zur Modellierung der S/ Fe –Struktur die Parameter des Eisens in der S –Schicht genommen.

Die Modellrechnungen mit den Ausgangsparametern für S2p, die dieselben wie für Fe2p sind, ergeben die ausreichende Anpassung zwischen experimentellen und

berechneten AC. Die graphische Anpassung ist das Ergebnis der berechneten Parameter bei der Modellierung, die in der Tabelle 7.4 zusammengestellt wurde.

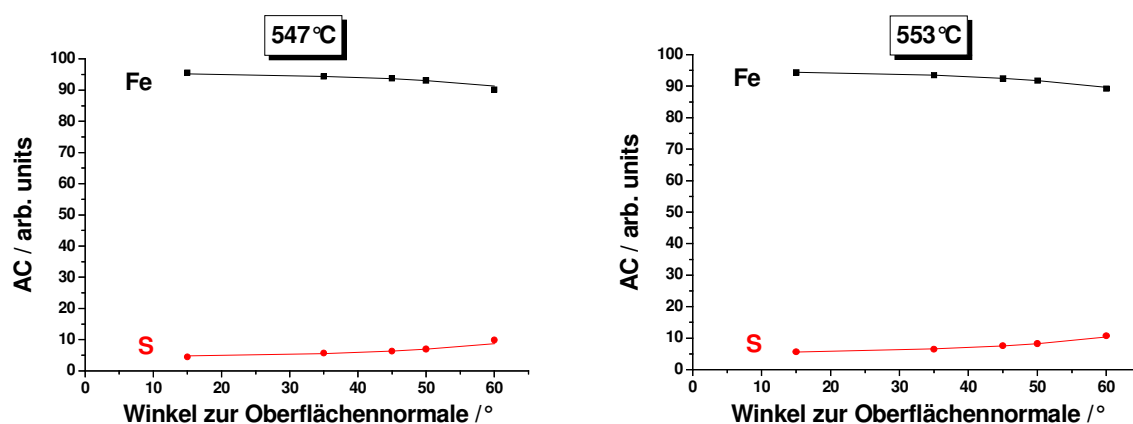


Abbildung 7.6

Die Ergebnisse der ARXPS –Modellrechnung mit den Ausgangparametern für Fe (Punkte –experimentelle AC; Linie – berechnete AC)

Im diesem Fall (im Vergleich zur Tab.7.4) berechnet das Modell keinen Schwefel im Fe – Substrat, und der Bedeckungsgrad ist gleich 0,4 für die Messung nach der Wärmebehandlung bei 547°C und 0,5 bei der 553°C (Tab.7.5).

Tabelle 7.5

Die Ergebnisse der Modellierung mit dem ARXPS –Modell

Behandlung	Struktur	Dicke der Schicht	Bedeckungsgrad	AC der Elemente /%	
				S2p	Fe2p
547 °C	S -Schicht	Fest=0,1 nm	0,4	100,0	
	Fe -Substrat				100,0
553 °C	S -Schicht	Fest=0,1 nm	0,5	100,0	
	Fe -Substrat				100,0

Analysiert man die berechneten Werte aus der ARXPS –Modellrechnung, ist zu beobachten, dass die größere Temperatur und die längere Zeit der Glühung zum Sättigungszustand mit dem Schwefel der Fe(001) –Oberfläche führt. Da der Unterschied zwischen den Bedeckungsgraden beider Messungen sehr gering ist, wurde das Verhältnis der Intensitäten I_{S2p}/I_{Fe2p} verglichen, um zu sehen, wie groß die Abweichungen zwischen beiden Messungen sind.

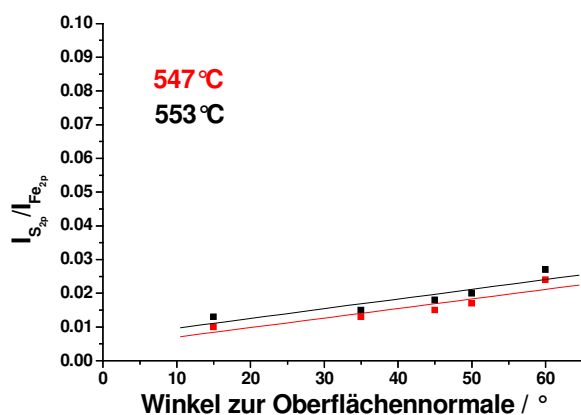


Abbildung 7.7

Das Verhältnis der Intensitäten S_{2p} zu Fe_{2p} für das Experiment mit unterschiedlichen Wärmebehandlungen

Auf dem Diagramm 7.7 wurde die Zusammensetzung der Verhältnisse $I_{S_{2p}}/I_{Fe_{2p}}$ dargestellt. Die berechneten Werte für beide Messungen liegen sehr dicht nebeneinander und zeigen die geringfügige Differenz von 0,002. Bei der Messung mit der niedrigen Temperatur ist das Verhältnis der Intensitäten Schwefel/ Eisen kleiner als im Fall der höheren Temperatur. Das gleiche Verhalten zeigt die ARXPS –Modellrechnung an und ergibt den Bedeckungsgrad gleich 0,4 und 0,5.

Aus der Methodik ergibt sich, dass mit der ARXPS-Modellrechnung der Bedeckungsgrad der Oberfläche berechnet werden kann.

Kapitel 8.

Diskussion und Schlussfolgerung

In Bezug auf die Zielstellung der vorliegenden Doktorarbeit erweist sich, dass die ARXPS-Modellrechnung unter bestimmten Voraussetzungen eine sinnvolle Methode zur Analyse von dünnen Barriere-, Oxid- und Segregationsschichtsystemen ist. Durch die Quantifizierung der ARXPS-Daten mit Rand- und Grenzbedingungen kann man erfolgreich ohne Zerstörung der Probe die Information über die Schichtstruktur im Bereich bis ~10 nm erhalten. Die Entwicklung des Modells wurde so eingerichtet, dass die angenommenen Ziele erfüllt werden. Das Modell lässt sich zu den Mehrschichten-Probenaufbauten anwenden. Die Implementierung der zusätzlichen Schichten und Parameter in der Modellrechnung verläuft in einer unkomplizierten Weise, verlangt dafür keine besonderen Prozeduren.

Schema der ARXPS- Modellierung

Wenn die Modellrechnung keine eindeutige Lösung liefert, dann könnte das Modell falsch sein, oder es sind nicht genug Informationen zur Lösung vorhanden. Deshalb müssen entsprechende Maßnahmen ergriffen werden: entweder die Entwicklung eines neuen Modells mit einer anderen Schichtstruktur oder eine nochmalige Analyse der ARXPS-Spektren zum Zweck der Aufspaltung des Signals von Photoelektronen, dort wo das möglich ist.

Der Einfluss verschiedener Parameter auf die erzielte Lösung

Nach der Untersuchung simulierter Proben (die für die ARXPS-Modellierung verwendeten XPS-Messwerte wurden aus angenommenen idealisierten Schichtaufbauten berechnet) mit der Struktur-Kontamination (mit Sauerstoff)/Al₂O₃/Al, die bestimmte Dicken der Schichten und Bedeckungsgrad hat, wurde eine starke Korrelation zwischen der Art des betrachteten Photoelektronensignals (Al2p oder Al_{ox}2p, Al_{met}2p) und den Ergebnissen der Modellrechnung gefunden. Wenn das Al2p-Signal das Aluminium im Substrat und die Aluminiumoxidschicht beschreibt, sind die Ergebnisse der Modellrechnung von den Startangaben abhängig. In diesem Fall ergibt die Modellierung bei relativen kleinen RMS verschiedene Dicken der Kontamination und Bedeckungsgrade, und man kann nicht die richtige Lösung bestimmen. Wenn das Al2p aufgespalten wurde (Al_{ox}2p und Al_{met}2p werden als zwei getrennte Informationen betrachtet), führen die verschiedenen Startangaben zur einer eindeutigen Lösung. Eine Abhängigkeit von den Startbedingungen zeigen nur die Dicke der Kontaminationsschicht und der Bedeckungsgrad an, hingegen

bleibt die Dicke von Aluminiumoxid konstant. Zwischen der Al_2O_3 -Schicht und dem Al-Substrat ist die Grenzfläche glatt, und nur die Kontamination durch die Inselstruktur zeigt die rauhe Oberfläche. Deshalb sind in beiden Modellen (mit und ohne Peak-Fit) die Änderungen nur in der Deckschicht zu beobachten. Wenn die Modellrechnung keine „ausreichende“ Information zur Quantifizierung hat, tritt ein Durchfluss der Information zwischen dem Bedeckungsgrad und der Dicke der Deckschicht (Abnahme der Dicke – Zunahme des Bedeckungsgrades, und umgekehrt) auf, und die Lösung zeigt viele lokale Minima bei guter RMS. Wenn man zur Modellierung die aufgespaltete Information nutzt, wird die Verteilung der Elemente in den Schichten genauer bestimmt und die Freiheitsgrade der Lösung begrenzt. Eine Lösung wird erzielt. Zusammenfassend: Je komplizierter der Probenaufbau ist, desto mehr Informationen werden verlangt (Aufspaltung durch Peak-Fit), um die eindeutige Lösung zu bekommen.

Der Fehler durch verschiedener Verbindungen in der Kontamination

Die realen Proben enthalten in der Kontaminationsschicht Verbindungen mit Sauerstoff. Die richtige Bestimmung der Verbindungen ist jedoch problematisch wegen sehr großer Vielfältigkeit der organischen Umgebung und der häufigsten Überlappung der energetischen Lagen von Verbindungen. Deshalb wurde der Einfluss auf die Ergebnisse der Modellrechnung überprüft, wenn anstatt der eingesetzten Verbindung in der Kontamination der simulierten Probe eine andere verwendet wird (die Verbindungen unterscheidet sich in der Menge von Sauerstoff).

Die Ergebnisse der Modellierung ergeben keine Änderung des Bedeckungsgrades der Kontamination und auch nicht der Dicke der Aluminiumoxidschicht. Nur die Dicke der Kontaminationsschicht wird beeinflusst. Weil in Wirklichkeit die Kontamination eine Schicht ist, die meistens nicht von Interesse ist, ist es hier wesentlich, dass die Dicke der darunter liegenden Schichten nicht beeinflusst wird wenn anstatt der tatsächlichen Kontamination eine andere angewendet wird.

Die Rauigkeit des Probenaufbaus

Die Möglichkeit der Untersuchung der Probenaufbaue mit komplizierten Rauigkeiten an der Oberfläche und den Grenzflächen mit dem ARXPS-Modell ist begrenzt. Die Einführung der zusätzlichen Parameter in der Kontamination, die die Rauigkeit beschreiben, erhöht die Anzahl von Freiheitsgraden pro Element. Deshalb wird die Erzielung einer Lösung verhindert, was die schlechte RMS und die Instabilität der Ergebnisse der Modellrechnung anzeigt.

Die Simulation der Atomkonzentrationen des Probenaufbaues mit komplizierten Rauigkeiten und ihre Berechnung mit einem Modell, das eine einfache Schichtstruktur hat, ergibt eine sinnvolle Lösung. Jedoch ist es nicht möglich, die genaue Bestimmung der

Abweichungen zwischen simulierten und berechneten Angaben zu ermitteln. Die Ursache liegt darin, dass die berechneten Werte mit dem einfachen Modell von der Anzahl der Parameter (die Parameter von eingeführten Rauigkeiten.) abhängen, die bei der Simulation von ACs der idealen Probe gegeben werden muss.

Untersuchungsergebnisse an den realen Proben

System $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$

Die Modellierung des Probenaufbaus mit der Aufspaltung des Signals im Al2p führt zur wesentlichen Änderungen der Dicke der Aluminiumoxidschicht im Vergleich zum Modell ohne Aufspaltung. Die verschiedenen Startangaben im Modell mit dem aufgespalteten Signal führen dann immer zu denselben Ergebnissen. Die Modellrechnung mit Al2p zeigt eine Instabilität an und ergibt bei verschiedenen Startbedingungen die unterschiedlichen Lösungen. Die erweiterte Information führt zur Abnahme der Dicke von Al_2O_3 im Gegensatz zur theoretisch „hergestellten“ Probe. Der Grund dafür liegt in den Rauigkeiten an den Grenzflächen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, die nicht im Modell berücksichtigt, aber in der Probe vorhanden sind. Das Modell mit getrennter Information senkt die Dicke von Al_2O_3 , weil die Information durch Verbindung des bestimmten Anteils von Sauerstoff mit Al2p_{ox} im Vergleich zum Modell ohne Aufspaltung begrenzt wird. Deshalb ist eine zuverlässige Dicke der Aluminiumoxidschicht zu erreichen.

Die ermittelte Dicke vom Aluminiumoxid aus der ARXPS-Modellrechnung mit dem verwendeten Peak-Fit stimmt mit dem Ergebnis aus dem XRR –Verfahren überein und auch mit den Daten aus der theoretischen Berechnung mit der Hill-Gleichung.

Um die elastische Streuung bei den Proben mit den Winkeln im Bereich oberhalb 60° zur Oberflächennormale zu verringern, wurden in der Modellrechnung Korrekturen eingeführt. Die Einbeziehung der elastischen Effekte hat jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf die Dicke der Schichten.

System $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$

In den Systemen $\text{Co} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ wurde die Aluminiumoxidschicht bei der Plasma-Oxidation von Aluminium mit Electron Cyclotron Resonance bei unterschiedlichen Zeiten der Oxidation hergestellt. Die Modellierung der Proben mit der ARXPS-Modellrechnung ergibt unterschiedliche Dicken von Al_2O_3 , die mit der Zeit der Oxidation korrelieren. Je größer die Oxidationszeit ist, desto dickere Aluminiumoxidschichten bilden sich. Die Al_2O_3 -Schichtdicken bei den Proben mit Kobaltbedeckung lassen sich jedoch erst nur mit der Aufspaltung der Al2p Informationen durch Peak-Fit bestimmen, da dann RMS der Modellrechnung ein eindeutiges stabiles Minimum aufweist.

Die Untersuchung der Alterungsprozesse an den ECR-Proben ergibt, dass die Dicke der Aluminiumoxide nicht beeinflusst wurde. Die Änderungen sind sowohl bei den ARXPS-Spektren als auch bei den Ergebnissen der ARXPS-Modellierung der äußeren Schichten (Kontamination, Schicht mit Co und O) zu beobachten. Das bestätigt, dass die Co-Schicht erfolgreich Al_2O_3 vor weiterer Oxidation schützt.

Die Analyse der Systeme mit dünnem Aluminium, das als die Ausgangsschicht zur ECR-Plasma-Oxidation verwendet wurde, hat erwiesen, dass schon in 30s die ganze Schicht oxidiert wurde. Die weitere Oxidation mit längerer Zeit bringt keine Änderungen der Struktur der Probe.

Weil Co sehr reaktiv an der Luft ist, entstand während des Transports zum Spektrometer an der Oberfläche der Probe eine Schicht, angereichert mit Co und O und bedeckt mit der natürlichen Kontamination.

Wegen der großen Menge von O in der Mischschicht, wurde Cobaltoxid ausgewählt, um diese Schicht zu beschreiben. Der Grund dafür ist, dass man mit der Analyse der energetischen Lage von ARXPS-Spektren nicht eindeutig bestimmen kann, für welche Verbindung sie charakteristisch ist.

Die Modellierung der Probenaufbaue mit der Berücksichtigung der Rauigkeiten an der Oberfläche ergab sinnlose Ergebnisse und deshalb wurde sie nicht vorgelegt.

Die berechneten Dicken der Schichten mit dem ARXPS-Modell stimmen mit den Literaturangaben und Resultaten überein, die mit anderen Methode (TEM, EELS u.s.w.) erlangt wurden.

Bei den Proben, die eine komplizierte Struktur haben, ist jedoch die Bestimmung der richtigen Schichtstruktur und ihre Modellierung eine schwierige Aufgabe. Die Methodik liefert sinnvolle Ergebnisse zum Probenaufbau, wenn Voraussetzungen wie: sorgfältige Experimentführung, deren Analyse und Modellierung mit allen verfügbaren Parametern erfüllt werden.

Fe-Einkristall

Die Modellierung mit dem ARXPS-Modell der resultierenden Schichtstruktur aus der Wärmebehandlung von Fe(001)-Einkristall bei höheren Temperaturen zeigt betreffs der Literaturdaten sinnvolle Ergebnisse. Nach den zwei Schritten der Glühung der Fe-Probe wurde an der Oberfläche ein voller Bedeckungsgrad mit dem Schwefel erlangt. Die Bestimmung der Dicken und des Bedeckungsgrades von S-Monolage wurde mit gewissen Voraussetzungen durchgeführt. Die Randbedingungen folgen aus den Vorstellungen über die Art der Monolage auf der benutzten Fe-Oberfläche.

Aus den durchgeführten Untersuchungen für verschiedene Systeme mit dem ARXPS-Verfahren und deren Modellierung wurde das Ziel dieser Doktorarbeit erreicht.

Als wesentliche Voraussetzungen für eine erfolgreiche Ermittlung der Schichtinformationen aus ARXPS Messungen/Modellierung können somit angesehen werden:

- Modellierung lässt sich für die Strukturen durchführen, deren Dicke ~ 10 nm nicht überschritten werden,
- Zuverlässige Charakterisierung der Zusammensetzung der Schichtstruktur der Probe aufgrund der ARXPS-Messungen
- Vorhandensein geringer Schichtrauigkeit,
- Nutzung aller verfügbaren chemischen Informationen (Peak-Aufspaltung), insbesondere bei tiefer liegenden Schichten,
- Berücksichtigung der realen Zusammensetzung der Kontamination ist wichtig (insbesondere O-Gehalt bei Betrachtung von Oxidschichten),
- Fehler durch Nichtberücksichtigung der elastischen Mehrfachstreuung sind gegenüber den anderen Einflüssen meist vernachlässigbar,
- Signal-Rausch-Verhältnis in den Proben sollte ausreichend sein,
- Anzahl der Freiheitsgrade pro Element, die kleiner als drei sein soll, kann durch die Randbedingungen begrenzt werden,
- Qualitätsmerkmal: zuverlässige Resultate sollen unabhängig von der Wahl der Anfangsparameter sein (lokale Minima können zu falschen Ergebnissen führen),
- Zusatzinformationen aus anderen Quellen (andere Methoden, Präparation) sind sehr wünschenswert.

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole:

AL	Abklinglänge (<i>attenuation length</i>)
ARXPS	Winkelaufgelöste-XPS (<i>Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
CS2	Cumpson-Seah Formel [Cum_21],
CVD	Chemische Dampfphasenabscheidung (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
ECR	Elektronen-Zyklotron-Resonanz (<i>Electron Cyclotron Resonance</i>)
EDXS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EELS	Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (<i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (<i>Focused Ion Beam</i>)
FM	Ferroelektrisches Stoff
HRTEM	Hochauflösende TEM (<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
IMFP	Inelastische Freie Weglänge (<i>inelastic mean free path</i>)
ML	Monolage
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TMR	Tunnel-Magnetwiderstand (<i>Tunneling Magnetoresistance</i>)
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRR	Röntgen-Reflektometrie (<i>X-Ray Reflectometry</i>)
Φ	Austrittsarbeit der Probe
ν	Photonfrequenz
Θ	Austrittswinkel der Photoelektronen zur Oberflächennormale
α	Einfallswinkel von Photonen bei der Anregung der Photoelektronen
Θ	Emissionswinkel der Photoelektronen zur Oberflächenormale
α	Regularisationkonstante (G3.11)
Ψ	Winkel zwischen der Richtung der Röntgeneinstrahlung und der Photoelektronemission
$\sigma_A(h\nu)$	Wechselwirkungsquerschnitt für Photoionisation von einem atomaren Subniveau des Atoms A bei Photon mit der Energie $h\nu$ [Sco_11]
λ_{AL}	Abklinglänge der Photoelektronen
λ_d	Inelastische Freie Weglängen für Elemente in der Deckschicht (d)
\square_K	Kontamination
σ_k^2	Varianz der k-Messung (G3.11)

λ_M	Mittlere freie Weglänge der Elektronen in Matrix M
λ_s	Inelastische Freie Weglängen für Elemente im Substrat (s)
A	Element in Matrix M
AC _{calc}	berechnete mit der Modellrechnung Atomkonzentrationen des einzelnen Elementes in der Probe
AC _{exp}	experimentelle ermittelte Atomkonzentrationen des einzelnen Elementes in der Probe
AC _X	Atomkonzentrationen des einzelnen Elementes in der Probe
Al _{met}	Photoelektronensignal für Aluminium aus dem Substrat
Al _{ox}	Photoelektronensignal für Aluminium aus der Aluminiumoxidschicht
Al _{ox} 2p	Photoelektronensignal für Aluminium aus der Aluminiumoxidschicht
Al _{sub} 2p	Photoelektronensignal für Aluminium aus dem Substrat
a_M^3	mittleres Atomvolumen der Matrix (Verbindung oder Element) in geeigneter Schicht des Probenaufbaus
c_d	Konzentration des Elementes in der Deckschicht
c_s	Konzentration des Elementes im Substrat
$C_{X,i}$	Atomanteil an Element X, d.h. die Konzentration des Elements in der Verbindung, mit der man die bestimmte Schicht beschreibt
d	Dicke der Schicht
D(E _A)	Übertragungsfunktion des Elektronendetektors
$d_{Al_2O_3 (K)}$	Dicke der Aluminiumoxidinseln in der Deckschicht
$d_{Al_2O_3}$	Dicke der Aluminiumoxidschicht
d_i	Dicke der Schicht i
d_K	Dicke der Kontaminationsschicht
d_s	Dicke der Schwefel-Schicht (Kap.7)
E	Kinetische Energie der Photoelektronen / eV
E _{BIN}	Bindungsenergie
E _F	Ferminiveau
E _{KIN}	Kinetische Energie des Photoelektrons
E _{VAC}	Vakuumniveau
F	Bedeckungsgrad der Oberfläche
$F_{Al_2O_3 (K)}$	Bedeckungsgrad der Deckschicht mit dem Aluminiumoxidschicht
F_{in}	Innerer Bedeckungsgrad
F_K	Bedeckungsgrad der Deckschicht mit der Kontamination
G	Normalisationsparameter (siehe Gleichung G.3.6)
h	Plancksches Wirkungsquantum
I _A	Photoelektronenstrom von Element A
I _k ^{calc}	berechnete Photoelektronenintensität bei dem k-Messung (G3.11)

I_X	Intensität der Photoelektronen für Element X
$J_0(xy)$	Einfallender Photonenfluss per die Einheitsfläche an der Stelle(xy) der Probe
K	Normalisparameter (siehe Gleichung G.3.4.b)
k_j	Element-spezifische Konstante, (z.B. Wechselwirkungsquerschnitt für Photoionisation) (G3.11)
$L_A(\gamma)$	Winkelverteilung der emittierten Photoelektronen relativ zu Röntgenquelle [Rei_12]
$m_{j,i}$	Angenommene Atomkonzentration des Elementes j in der i- Schicht (G3.10)
N	Anzahl der unabhängigen Beobachtungen in Daten (G3.11)
N_A	Atomdichte für Element A
$n_{j,i}$	Atomkonzentration des Elementes j in der i-ten Schicht (G3.10)
N_X	Atomdichte für Element X
S	Entropie
t	Dicke der Inseln der Deckschicht
$T(xy\gamma E_A\phi)$	Transmissionsfunktion des Spektrometers
X	Element in der untersuchten Probe
Z	Ordnungszahl von Atomen
z	Probentiefe

Symbole der Proben:

1_nat_a	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.1
1_nat_b	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.1
2_nat	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.1
ECR _{1,8; 30s}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.8
ECR _{1,8; 600s}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.8
ECR _{20, 10s}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.8, 6.9
ECR _{20, 10s, 1}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.20, 6.21
ECR _{20, 10s, 2}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.20, 6.21
ECR _{20, 10s_a}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.9
ECR _{20, 10s_a_1}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.21
ECR _{20, 10s_a_1"}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.21
ECR _{20, 10s_a_2}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.21
ECR _{20, 10s_a_2"}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.21
ECR _{20, 30s}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.8
ECR _{20, 30s, 1}	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.20

$ECR_{20, 30s, 2}$	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.20
$ECR_{20, 600s}$	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.8
$ECR_{20, 600s, 1}$	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.20
$ECR_{20, 600s, 2}$	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.20
$ECR_{20, 60s}$	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.8
$ECR_{20, 60s, 1}$	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.20
$ECR_{20, 60s, 2}$	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.20
$ECR_{20, \sim 60s}$	Bezeichnung der Probe siehe Tab.6.8

Literaturverzeichnis

- [Aar_14] W.A.M.Aarnink, A.Weishaupt, A.van Silfhout, Appl. Surf. Science 45, 37 (1990)
- [Ara_118] W.Arabczyk, F.Storbeck, H.J.Müssing, App.Surf.Science 65/66, 94-98 (1993)
- [Ara_119] W.Arabczyk, U.Narkiewicz, App.Surf.Science 108, 379-384 (1997)
- [Ara_120] W.Arabczyk,D.Moszynski U.Narkiewicz, Vacuum 54, 3-7 (1999)
- [Ara_122] W.Arabczyk, E.Rausche, Polisch J.Chem.70, 910-914 (1996)
- [ARC_50] ARCTic, ARXPS-Spreadsheet, Crown Copyright 1998, Version1.0,
<http://www.npl.co.uk>.
- [ASTM_65] Standard E673-98, Annual Book of ASTM Standards, Vol.3.06, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, p.735 (2001)
- [Bar_76] T.L.Barr, Modern ESCA – The Principles and Practice of X- Ray Photoelectron Spectroscopy, CRC Press, Boca Raton, 1993
- [Bas_22] O.A.Baschenko, V.I.Nefedov, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 17,405 (1979)
- [Bas_23] O.A.Baschenko, V.I.Nefedov, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 21,153 (1980)
- [Bas_24] O.A.Baschenko, V.I.Nefedov, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 27,109 (1982)
- [Bas_45] O.A.Baschenko, V.I.Nefedov, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 53,1 (1990)
- [Bri_106] D.Briggs, G.Beamson, Anl.Chem., 64, 1729-1736, (1992)
- [Bri_3] D.Briggs, M.P.Seah, 'Practical Surface Analysis' 2nd Edition, John Wiley & Sons
- [Bus_15] T.D.Bussing, P.H.Holloway, J. Vac. Sci. Technol. A, 3, 1973 (1985)
- [Chr_111] St.G.Christoskova, M.Stoyanova, M.Gregorgieva, D.Mehandijev, Mat. Chem. And Phys.60, 39-43 (1999)
- [Chu_110] T.J.Chuang, C.R.Brundle, D.W.Rice, Surf. Science, 56, 413-429 (1976)
- [Cum_16] P.J.Cumpson, Surf. Interface Anal, 29, 403-406 (2000)
- [Cum_20] P.J.Cumpson, Journal of Electron Spect. And Rel. Phenomenon; 73: 25-52. (1995)
- [Cum_21] P.J.Cumpson, M.P.Seah, Surf. Interface Anal. 25, 430-446 (1997)
- [Cum_61] P.J.Cumpson, Surf. Interface Anal. 20, 727-741 (1993)

- [Dan_83] R.Danoix-Souchet, A.D'Huysser, 'XPS Study of the Segregation of Minor Elements at the Surface of a Commercial Copper- 10wt.% Nickel Alloy', *Surf. Interface Anal.*, 25, 747-754 (1997)
- [Dau_91] J.M.Daughton, *J.Appl.Phys.* 81, 3758 (1997)
- [Dem_74] W.Demtröder "Experimentalphysik 3- Atome, Moleküle und Festkörper", Auflage2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
- [Dia_51] J.Diao, D.W.Hess, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 135,87-104 (2004)
- [Do_102] T.Do, N.S.McIntyre, *Surf. Science* 440, 438-450 (1999)
- [Dör_85] E.Dörne, H.Hübner, *Alumina: Processing, Properties and Application*, Springer –Verlag, Berlin, 1984, p.9
- [Ebe_39] H.Ebel, M.F.Ebel, E.Hillbrand, *J.Electron Spectroscopy*, 2 227 (1973)
- [Eis_117] M.M :Eisl, B.M.Reichl, H.Störi, *App.Surf.Science* 70/71, 137-141 (1993)
- [Fad_38] C.S.Fadley, S.A.L.Bergström, *Phys.Lett.* 35A 375 (1971)
- [Fad_7] C.J.Fadley, R.J.Baird, W.Siekhaus, T.Novakov, S.A.L.Bergstrom, *J.Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 4, 93-137, (1974)
- [Fad_9] C.S.Fadley, *Prog. Surf. Science*, 16, 275-388 (1984)
- [Fly_84] D.Flystra, L.Ladson, J.Watson, A.Waren, *Interfaces* 28, 5 Sept.-Octob., p29-55 (1998)
- [Fuj_124] D.Fujita, T.Ohgi, T.Homma, *App.Surf.Science* 200, 56-61 (2002)
- [Ful_10] J.E.Fulghum, R.W.Linton, *Surf. Interface Anal.* 13, 186-192 (1988)
- [Gal_112] A.Galtayries, J.Grimblot, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 98-99, 267-275 (1999)
- [Gal_92] W.J.Gallagher et al., *J.Appl.Phys.* 81, 3741 (1997)
- [Gil_101] M.F.Gillies, A.E.Kuiper, R.Coehoorn, J.J.T.M.Donkers, *J. Appl. Phys* 2000; 88: 429
- [Gil_115] M.F.Gillies, A.E.Kuiper, R.Coehoorn, J.J.T.M.Donkers, *J. Appl. Phys*; 88, 429. (2000)
- [Gra_116] H.J.Grabke, E.M.Petersen, S.R.Srinivasan, *Surf. Science* 67, 501-516 (1977)
- [Gri_63] W.H.Gries, W.S.M.Werner, *Surf. Interface Anal*, 16, 149 (1990)
- [Gryz_71] M.Gryzinski, *Phys. Rev.* 138, 336 (1965)
- [Gun_75] P.L.J.Gunter, O.L.J.Gijzeman, J.W.Niemantsverdriet, *Applied Surf. Science* 115,342-346, (1997)
- [HAN_114] "Handbook of Chemistry and Physics" 75th Edition,
- [Har_81] D.W.Harris, R.S.Nowicki in [Bri_3]

- [Hen_4] M.Henzler, W.Göpel, 'Oberflächenphysik des Festkörpers', B.G.Teubner Stuttgart 1991
- [Hil_13] J.M.Hill, D.G.Royce, C.S.Fadley, L.F.Wagner, F.J.Grunthaner, Chem. Phys. Letters 2, 1976; 44:, 225.
- [Hun_5] H.J.Hunger, 'Werkstoff-Analytische Verfahren', Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1995
- [ISO_66] ISO 18115: 2001, Surface Chemical Analysis- Vocabulary, International Organisation for Standardisation, Geneva, 2001
- [Iwa_8] H.Iwasaki, R.Nishitani, S.Nakamura, Jap.J. App. Phys., 17(9), 1519-1523 (1978)
- [Jab_35] A.Jablonski, C.J.Powell, Surf. Science Rep., 47, 33-91 (2002)
- [Jab_59] A.Jablonski, C.J.Powell, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 100,137-160 (1999)
- [Jab_60] A.Jablonski, C.J.Powell, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol.28, No.1, (1999)
- [Jab_62] A.Jablonski, S.Tougaard, Surf. Interface Anal, 26, 17 (1998)
- [Jab_64] A.Jablonski, Surf. Interface Anal, 20, 727 (1993)
- [Jab_72] A.Jablonski, H.Ebel, Surf. Interface Anal, 11, 627 (1988)
- [Jeu_96] L.P.H.Jeurgens, W.G.Sloof, F.D.Tischelaar, E.J.Mittameijer, Thin Solid Films, 418, 89-101 (2002)
- [Jin_86] Z.Jin, H.S.Kwok, M.Wong, IEEE Electron Devices Lett. 11, 502, (1998)
- [Kon_87] I.Y.Konyashin, Surf. Coat. Technol 85, 131, (1996)
- [Kyu_90] H.Kyung, Chung-Sik Yoo, C.S.Yoon, C.K.Kim, Mater. Chem. And Physics 77, 583-587, (2002)
- [Las_25] T.S.Lassen, S.Tougaard, A.Jablonski, Surf. Science, 481, 150-162 (2001)
- [Li_104] H.Li, A.Belkind, F.Jansen, Z.Orban, Surf. Ans Coatings Tech. 92, 171-177, (1997)
- [Lin_113] J.H.Linn, W.E.Swartz, App.Surf.Sc. 20, 154-166 (1984)
- [Liv_44] A.K.Livesey, G.C.Smith, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 67,439-461 (1994)
- [McC_41] P.C.McCaslin, V.Young, Scanning Microsc. 1, 1545 (1987)
- [McI_108] N.S.McIntyre, M.G.Cook, Anal.Chem., Vol.47, No.13, 2208-2213 (1975)
- [McI_80] N.S.McIntyre, T.C.Chan in [Bri_3]
- [Mou_2] J.F.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol, K.D.Bomben, 'Handbook of X-ray Spectroscopy, Published by:Physical Electronic, Copyright 1992, 1995
- [MUL_49] XPS- MultiQuant, Miklos Mohai, Research Laboratory of Materials and

- Environmental Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Science, <http://www.chemers.hu/AKKL>
- [Nar_121] U.Narkiewicz, "Study of the irreversible deactivation process of fused iron catalysts for ammonia synthesis" Postdoctoral Thesis, Szczecin 2000
- [Nef_26] V.I.Nefedov, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 100,1-15 (1999)
- [NIST_69] C.J.Powell, A.Jablonski, NIST Electron Effective-Absorption-Length Database, SRD 82. US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2001
- [Ohu_105] F.S.Ohuchi, S.C.Freilich, J.Vac.Sci.Technol. A4 (3), (1986)
- [Opi_17] R.L.Opilla, J.Eng, Prog. Surf. Science, 69, 125-163 (2002)
- [Osw_78] S. Oswald in 'Encyclopedia of Analytical Chemistry', R.A.Meyers (Ed.) pp.9320-9354, John Wiley & Sons, Chichester, 2000
- [Pan_125] G.Panzer, B.Egert, Surf.Science 144, 651-664 (1984)
- [Pay_40] R.W.Paynter, Surf. Interface Anal. 27, 103 (1999)
<http://goliath.inrs-ener.quebec.ca/surfsci/arxps/arxps.xls>
- [Pay_47] R.W.Paynter, Surf. Interface Anal. 3, No 4 (1981)
- [PHI_73] PHI-ACCESS Software to XPS System PHI 5600 CI, Version 5.4b, Physical Electronics; Inc.(1995)
- [Pow_29] C.J.Powell, A.Jablonski, J. Phys. Chem. Ref. Data, 28, No.1 (1999)
- [Pow_36] C.J.Powell, A.Jablonski, Surf. Interface Anal. 33, 211-229 (2002)
- [Pow_67] C.J.Powell, Scanning Electron Microsc.IV, 1649 (1984)
- [Pra_42] A.R.Pratt, N.S.McIntyre, S.J.Splinter, Surf. Science 396, 266-272 (1998)
- [QUA_48] <http://www.quases.com>
- [Qua_79] W.J.Quadackers, H.Viefhaus, 'The Application of Surface Analysis Techniques in High Temperature Corrosions Research', High Temperature Corrosions Research and Testing 13, 189-217 (1997)
- [Rei_109] R.Reiche, Referenzmessungen von CoO und Co – private Mitteilung
- [Rei_12] R.F.Reilman, A.Msezane, S.T.manson, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., 8, 389, (1976)
- [Roo_100] B.F.P.Roos, P.A.Beck, S.O.Demokritow, B.Hillebrands, *J. Appl. Phys* 2001; 89: 6656.
- [Sch_89] S.Schad, K.Mayen, J.McCord, D.Allen, D.Yang, M.Tondra, D.Wang, J. App.Physics, Vol.89, No.11, 1 June 2001
- [Sch_95] R.Schad et al, J.Appl.Phys. Vol 89,No.11, 1 June (2001)
- [Sco_11] J.H.Scofield, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., 8, 129, (1976)
- [Sea_28] M.P.Seah, W.A.Dench, Surf. Interface Anal. 1, No1 (1979)

- [Sha_46] C.E.Shannon, Bell System Tech. J., 27 , 379, 623 (1948)
- [Shi_98] K.Shimizu, R.C.Furneaux, G.E.Thompson, G.C.Wood, A.Gotoh, K.Kobayashi, Oxid. Met. 35, 427 (1991)
- [Sie_1] K.Siegbahn, C.Nordling, A.Fahlmann, K.Hamrin, J.Hedman, G.Johansson, T.Bergmark, S.E.Karlsson, I.Lindgren, I.Lindberg: ESCA: Molekular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Uppsala: Almquist&Wilsells 1967
- [Smi_43] G.C.Smith, A.K.Livesey, Surf. Interface Anal. 19, 175-180 (1992)
- [Spr_52] S.Spruytte, C.Coldern, J.Harris, D.Pantelidis, H.J.Lee, J.Bravman, M.Kelly, J.Vac.Sci.Technol.A 19(2), Mar/Apr 2001
- [Sun_88] J.-E.Sundgren, H.T.G.Hentzell, J. Vac.Sci.Technol. A4, 2259, (1986)
- [Sur_19] Surface Science, 56 (1976)
- [Tan_30] S.Tanumma, C.J.Powell, D.R.Penn, Surf. Interface Anal. 11, 577-589 (1988)
- [Tan_31] S.Tanumma, C.J.Powell, D.R.Penn, Surf. Interface Anal. 17, 911-926 (1991)
- [Tan_32] S.Tanumma, C.J.Powell, D.R.Penn, Surf. Interface Anal. 17, 927-939 (1991)
- [Tan_33] S.Tanumma, C.J.Powell, D.R.Penn, Surf. Interface Anal. 20, 77-89 (1993)
- [Tan_34] S.Tanumma, C.J.Powell, D.R.Penn, Surf. Interface Anal. 21, 165-176 (1993)
- [THE_18] www.thermovgscientific.com
- [Til_68] I.S.Tilinin, A.Jablonski, J.Zemek, S.Hucek, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 87,127 (1997)
- [Til_70] I.S.Tiltin, Sov. Phys. JETP 67, 1570 (1988)
- [Ton_93] M.Tondra, J.M.Daughton, D.Wang, R.S.Beech, A.Fink, J.A.Taylor, J.Appl.Phys. 83, 6688 (1998)
- [Tou_53] S.Tougaard, Surf. Interface Anal, 11, 453 (1988)
- [Tou_54] S.Tougaard, Surf. Sci., 216, 343 (1989)
- [Tou_55] S.Tougaard, H.S.Hansen, Surf. Interface Anal, 14, 730 (1989)
- [Tou_56] S.Tougaard, J.Electron Spectr., 52, 243 (1990)
- [Tou_57] S.Tougaard, J.Vac. Sci. Technol., A14, 1415 (1996)
- [Tou_58] S.Tougaard Surf. Interface Anal, 26, 249 (1998)
- [Tsy_94] E.Y.Tsymbal, A.Sokolov, I.F.Sabirianov, B.Doudin, Phys. Rev.Letters, Vol90, No.18, 9May (2003)

- [Wag_103] C.D.Wagner, J.Vac.Sci.Technol. 15, 2, (1978)
- [Wag_27] C.D.Wagner, L.E.Davis, W.M.Riggs, Surf. Interface Anal. 2, 53-55 (1980)
- [Wag_37] N.Wagner, O.Brümmer Experimentelle Technik der Physik, 29: 571-574, (1981)
- [Wag_6] C.D.Wagner, L.E.Davis, M.V.Zeller, J.A.Taylor, R.H.Raymond, L.H.Gale, Surf. Interface Anal. 3, 5: 211(1981)
- [Wan_97] S.W.Wangbo, Y.K.Choi, H.K.Jang, I.W.Lyo, C.N.Whang, Thin Solid Films, 388, 290-294 (2001)
- [Wat_77] J.F.Watts, 'X- Ray photoelectron Spectroscopy', Vacuum 45 (6\7), 653-671, (1994)
- [Wei_99] M.Weiler,K.Lang, E.Li, J.Robertson, *Appl. Phys .Let.* 1998; 72: 1314-1316.
- [Win__107] D.L.Wind, IMD-Software for modelling the optical properties of multilayer films, Comput.Phys.12, 360-370 (1998)
- [Yih_126] R.S.Yih,B.D.Ratner, J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom., 43, 61, (1987)
- [Zha_123] X.S.Zhang, L.J.Terminello, S.Kim, Z.Q.Huang, A.E.Schach von Wittenau, D.A.Shirley, J. Chem. Phys, 89(10), 6539 (1988)
- [Zha_82] L.Zhang, D.D.Macdonald, 'Segregation of Alloying Elements in Passive Systems –I. XPS Studies on the Ni- W System', Electrochimica Acta, 43 (18'), 2261-2671 (1998)

Publikationen und Tagungsbeiträge

M. Kozłowska, R. Reiche, S. Oswald, H. Vinzelberg, R. Hübner, K. Wetzig
Quantitative ARXPS investigation of systems with ultrathin aluminium oxide layers
Surf. Interf. Anal., Vol. 36, Issue 13, (2004), 1600-1608

M.Zier, S. Oswald, R. Reiche, M. Kozłowska, K. Wetzig
Interface formation and reaction at Ta-Si and Ta-SiO₂ interfaces studied by XPS and ARXPS
J. Electron Spectrosc.Relat.Phenom 137-140 (2004) 229-233

S. Oswald, R. Reiche, M.Zier, M. Kozłowska, K. Wetzig
Non-destructive depth profile analysis at diffusion barierr layers by means of ARXPS
Jahresbericht IFW Dresden 2003 (2003) 31-34

M. Kozłowska, R. Reiche, S. Oswald, H. Vinzelberg, R. Hübner, K. Wetzig
Quantitative ARXPS investigation of systems with ultrathin aluminium oxide layers, Poster
QsnA-12,8-11July 2002 Guilford

R. Reiche, S. Oswald, M. Kozłowska, H.Vinzelberg, R.Hübner, J.Thomas
Depth-selective XPS model investigation of oxidation processes in Ta/Al(oxide)/Co trilayer systems, Poster, ICESS, Uppsala 30.06-04.07.2003

M.Zier, S. Oswald, R. Reiche, M. Kozłowska, K. Wetzig
Interface formation and reaction at Ta-Si and Ta-SiO₂ interfaces studied by XPS and ARXPS, Poster, ICESS, Uppsala 30.06-04.07.2003

M.Zier, S. Oswald, R. Reiche, M. Kozłowska, K. Wetzig
Interfacial reactions in the systems Ta-SiO₂ and TaN/SiO₂ (AR)XPS, Poster
ECASIA'03 in Berlin, October 6-10 2003

R. Reiche, S. Oswald, M.Zier, M. Kozłowska, H.Vinzelberg,
Depth-selective XPS model investigation of oxidation processes in Ta/Al(oxide)/Co trilayer systems, Poster, ECASIA'03 in Berlin, October 6-10 2003

R. Reiche, S. Oswald M. Kozłowska, M.Zier, K. Wetzig
Zerstörungsfreie XPS -Tiefenprofilanalytik von Ta/AlO_x/Co-Schichtsysteme, Poster
AOFA 13, Dresden, 14-17.09.2004

Danksagung

Sehr viele Menschen haben einen direkten oder indirekten Beitrag in dieser Arbeit geleistet. Hiermit möchte ich mich bedanken bei:

Herrn Prof. K.Wetzig für die wissenschaftliche Betreuung und die Möglichkeit der Durchführung meiner Doktorarbeit bei IFW-Dresden

Herrn Prof. W.Arabczyk für die Diskussionen betreffs Fe-Kristalle, für die Nachsicht und für die immer hilfreiche väterliche Hand

Frau Prof. C.Vogt für die Bereitschaft, als Gutachter dieser Arbeit zu fungieren

meinen beiden direkten Chefs Dr.R.Reiche und Dr.S.Oswald für die wissenschaftliche Betreuung; für die fruchtbaren Diskussionen, die Geduld und die große Unterstützung in der theoretischen und praktischen Arbeit auf dem Gebiet der Photoelektronenspektroskopie und der Oberflächenanalyse.

den Kollegen aus der OFA –Gruppe: M.Zier (im Notfall bei : Computer und XPS -Anlage), Herrn M.Uhlemann (im Notfall bei : „gebrannte Sicherung“), Frau I.Dillner für immer warme Worte.

Herrn Dr.H.Vinzelberg für die Vorbereitung der Proben, Frau Dr.A.Teresiak und Frau B.Opitz für die zahlreiche Messungen der Fe-Kristalle, Herrn Dr.J.Thomas für TEM - Messungen, Herrn R.Hübner für XRR -Messungen und Frau A.Weckbrodt für die Polierung der Proben. An diese Stelle möchte ich auch herzlich denen danken, die nicht aufgezählt werden, aber zu meiner Arbeit beigetragen haben.

Meinem Mann und meinem Sohn für Sonnenstrahlen in schweren Momenten; meiner Mutter und Schwiegermutter für die Betreuung von Filip, deshalb habe ich mehr Zeit für die Arbeit gehabt; allen, die an mich glaubten und meiner Deutschlehrerin für die Ausdauer bei den Korrekturen dieser Arbeit.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von Prof. Dr.K.Wetzig, Dr.R.Reiche und Dr.S.Oswald in der Abteilung Oberflächen- und Mikrobereichsanalytik des Leibnitz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden erhalten. Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden den 15.11.2004

Magdalena Kozłowska